

**ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА
И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2016**

**Всероссийская конференция
«Химия твердого тела и функциональные
материалы – 2016», XI семинар
«Термодинамика и материаловедение»**

Сателлит XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии

СБОРНИК ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИИ
20-23 сентября 2016г.

**Екатеринбург
2016**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА УРО РАН
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

**ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА
И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2016**

**Всероссийская конференция
«Химия твердого тела и функциональные
материалы – 2016», XI семинар
«Термодинамика и материаловедение»**

Сателлит XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии

СБОРНИК ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИИ

20-23 сентября 2016г.

Екатеринбург
2016

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА: академик Г.П. Швейкин
Заместитель председателя: чл.-корр. РАН В.Л. Кожевников
Учёный секретарь: д.х.н. Т.А. Денисова

СОСТАВ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

В.В. Болдырев, академик, ИХТТМ СО РАН (Новосибирск)

В.М. Бузник, академик, ИМЕТ РАН (Москва)

В.И. Бухтияров, чл.-корр., ИК СО РАН (Новосибирск)

Н.А. Ватолин, академик, ИМЕТ УрО РАН (Екатеринбург)

Е.А. Гудилин, чл.-корр., МГУ (Москва)

В.В. Гусаров, чл.-корр., СПбГИ (ТУ)(Санкт-Петербург)

И.Л. Еременко, академик, ИОНХ РАН (Москва)

Н.З. Ляхов, академик, ИХТТМ СО РАН (Новосибирск)

В.М. Новоторцев, академик, ИОНХ РАН (Москва)

В.И. Сергиенко, академик, ИХ ДВО РАН (Владивосток)

В.М. Счастливцев, академик, ИФМ УрО РАН (Екатеринбург)

В.П. Федин, чл.-корр., ИНХ СО РАН (Новосибирск)

А.Б. Ярославцев, чл.-корр., ИОНХ РАН (Москва)

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН Ул. Первомайская 91, 620990 г.

Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН,

Тел.: (343) 3745219; (343) 3744845; факс (343) 3744495

<http://ihim.uran.ru/conf/reg/about/> E- mail : ssc2016@ihim.uran.ru

В сборнике представлены труды Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», XI семинара «Термодинамика и материаловедение», прошедших 20-23 сентября 2016г. в Екатеринбурге. Сборник включает материалы четырёх секций конференции: - Неорганические функциональные материалы и композиты, - Термодинамика и материаловедение, - Ультра- и нанодисперсные материалы, низкоразмерные системы, - Реакционная способность твёрдых тел в гетерогенных системах. Материалы отражают современное состояние фундаментальных исследований в основных направлениях химии твердого тела, обзоры и оригинальные результаты по направлениям синтеза и функциональных свойств тугоплавких материалов, ионно-электронных проводников, оксидных оптически активных и магнитных материалов, мультиферроиков, фотокатализаторов, сорбентов. Рассмотрены актуальные вопросы термодинамики и реакционной способности высокотемпературных систем.

Научный редактор: чл.-корр. РАН В.Л. Кожевников

Технический редактор: д.х.н. Т.А. Денисова

ISBN 978-5-7691-2444-0

© ИХТТ УрО РАН

© В.Л. Кожевников

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$

В.А. Аббасова¹, И.Дж. Алвердиев¹, Л.Ф. Машадиева²,
Г.Б. Гурбанов¹, Ю.А. Юсибов¹

¹Гянджинский Государственный Университет
пр. Г. Алиева, 187, Az-2000, Гянджа, Азербайджан

²Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА
пр. Г. Джавида, 131, Az-1143, Баку, Азербайджан

Сложные халькогениды меди и серебра и фазы на их основе являются перспективными функциональными материалами, обладающими термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическим и др. свойствами. Некоторые из них являются суперионными проводниками, имеющими высокую проводимость по катионам Cu^+ (Ag^+) и могут быть применены в качестве ионселективных электродов, твердых электролитов и т.д. [1-3].

Разработка физико-химических основ получения новых многокомпонентных фаз основывается на данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих систем.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ (А). Боковые составляющие $\text{Cu}_2\text{Se}(\text{Ag}_2\text{Se})-\text{GeSe}_2$ этой системы характеризуются образованием тройных соединений Cu_8GeSe_6 и Ag_8GeSe_6 , что позволяет ожидать образование в ней широких или непрерывных твердых растворов по разрезу $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$.

Исходные бинарные и тройные соединения системы (А) синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах в двухтемпературном режиме. Температура "горячей зоны" составляла на 20-50 К выше точки плавления синтезируемого соединения, а "холодной зоны" – 900 К.

Сплавы системы (А) также синтезировали методом сплавления из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений. После сплавления литые образцы были отожжены при 800 К в течение 1000 ч.

Исследования проводили методами ДТА (прибор NETZSCH 404 F1 Pegasus system), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и СЭМ (PhilipsXL-30 FEG), а также измерением микротвердости (микротвердомерт ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей типа

$$(-) \text{Cu (тв)} | \text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2 \text{ (тв)} | (\text{Cu в сплаве}) \text{ (тв)} (+) \quad (1)$$

в интервале температур 300-450 К.

На основании совокупности полученных экспериментальных данных построен ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы системы (А). Также построены графики концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки, микротвердости и ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции меди в сплавах.

Установлено, что система (А) является квазитройной плоскостью четверной системы Cu-Ag-Ge-Se и характеризуется образованием широких областей твердых растворов по боковой системе $\text{Cu}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se}$ и внутреннему разрезу $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$. Данный разрез неквазибинарный в силу инконгруэнтного плавления Cu_8GeSe_6 , но стабилен ниже солидуса. Он характеризуется образованием неограниченных твердых растворов между высокотемпературными кубическими модификациями исходных соединений и ограниченных твердых растворов на основе их низкотемпературных модификаций. Образование твердых растворов сопровождается понижением температур полиморфных превращений обоих соединений и приводит к расширению температурного интервала существования высокотемпературной ионпроводящей фазы до комнатной температуры и ниже.

Параметры кристаллической решетки как высокотемпературных, так и низкотемпературных твердых растворов практически линейно зависят от состава. Концентрационные зависимости микротвердости и ЭДС, а также парциальных молярных функций меди в сплавах находятся в соответствии с фазовой диаграммой системы (А).

1. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ. 1993. 342 с.
2. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т. 1, изд. С.-Петербург. ун-та. 2000. 616 с.
3. Babanly M.B., Yusubov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in several systems. Ed. S. Kara. Intechweb.Org. 2011. P. 57.

ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ Ni-Co-Cu

Д.С. Александров, О.Г. Климова-Корсмик, В.Д. Андреева, Р.В. Старых,
*СПбПУ Петра Великого, ул. Политехническая, 29,
Санкт-Петербург, 195251*

Четырехкомпонентная система Fe-Ni-Cu-Co и ее граничные трехкомпонентные подсистемы Fe-Ni-Cu, Fe-Ni-Co, Fe-Cu-Co и Ni-Co-Cu являются основой ферромагнитных сплавов, широко применяющихся в современной промышленности. Благодаря особенностям фазового и структурного состояния сплавы системы Fe-Ni-Co-Cu могут обладать экстремально высокой прочностью, пластичностью, уникальными упругими свойствами. Кроме того эта система лежит в основе многих экспериментально полученных высоко-энтропийных сплавов, теоретические основы образования которых в настоящее время широко обсуждаются [1, 2]. Несмотря на распространение и большой объем работ, посвященных изучению термодинамических и физических свойств указанных систем, полноформатных исследований, связывающих магнитные свойства сплавов многокомпонентных систем Fe-Ni-Co-Cu, Fe-Ni-Cu, Fe-Ni-Co, Fe-Cu-Co и Ni-Co-Cu с фазовым составом этих систем в широком диапазоне составов и температур не обнаружено.

Целью данной работы является исследование равновесных фазовых состояний граничной трехкомпонентной системы Ni-Cu-Co. В этой системе в зависимости от содержания компонентов возможна реализация следующих фазовых состояний: однофазный твердый раствор, смесь твердых растворов, образовавшаяся при затвердевании расплава либо в процессе расслоения твердого раствора. Мелкодисперсная смесь ферромагнитной и парамагнитной фаз, образованная при расслоении твердого раствора, представляет особенный интерес с точки зрения синтеза сплавов, обладающих специальными магнитными характеристиками [1].

Для исследования были выбраны составы системы Ni-Cu-Co при варьировании никеля от 20 до 70 масс. %, кобальта от 10 до 40 масс.% и меди от 10 до 40 масс.% с шагом изменения по каждому компоненту 10%. Для синтеза приготавливалась навеска из чистых металлов общей массой 500 мг, которую помещали в кварцевую ампулу и вакуумировали до $P_{ост}=10^{-2}$ атм. Плавка осуществлялась в индукционной печи при нагреве до температуры на 50-100°C выше предполагаемой температуры

ликвидуса и выдержке 10 мин при этой температуре для полного расплавления и выравнивания состава по всему объему. Далее расплав закаляли в воду для получения мелкозернистой структуры и исключения ликваций. Из полученных заготовок прокаткой изготавливали ленту 0,2-0,7 мм толщиной, из которой нарезали 10-15 образцов. Химический состав образцов контролировали методом рентгеноспектрального анализа. Для получения равновесного состояния образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в электрической камерной печи при температуре 900°C в течение 1 часа и затем охлаждались с печью до комнатной температуры. Исследование фазового состава проводили методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance при использовании Cu K α монохроматизированного излучения. Структура сплава исследовалась методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Phenom ProX. Контрольный химический состав образцов, а также распределение химических элементов проводился с помощью встроенной системы электронно-дисперсионного анализа.

В результате работы определены концентрационные интервалы существования одно- и двухфазных областей, спинодального расслоения, рассчитаны равновесные концентрации твердых растворов, микронапряжения 2 рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00987).

1. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. // ЖТФ. 2014. Т. 84. №. 2. С. 57.
2. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z. // Progress in Materials Science. 2014. V. 61. P. 1.
3. Joffes I., Gaunt T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1971 Vol. 4. P. 586.

РОЛЬ НЕАВТОНОМНЫХ СОСТОЯНИЙ В СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕВРАЩЕНИЯХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

О.В. Альмяшева¹, А.К. Василевская², В.В. Гусаров²

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376

²ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, Политехническая ул., 26,
С-Петербург, 194021

В работе проанализированы виды пространственных ограничений и характер формируемых ими веществ в неавтономном состоянии. Показано, что наряду с геометрическими ограничениям, немаловажным в процессе формирования вещества и его структурных трансформаций оказываются ограничения «по количеству вещества» - в определенных случаях вещество может находиться в термодинамически устойчивом неавтономном состоянии только вследствие наличия ограничений, препятствующих переносу компонентов, образующих это вещество.

Проведен теоретический и экспериментальный анализ устойчивости анатазной и рутильной модификации диоксида титана в зависимости от размера частиц. Показано, что при наличии пространственных ограничений, блокирующих массоперенос диоксида титана или компонентов, его образующих, термодинамически возможен переход $\text{TiO}_2(\text{рутил}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{анатаз})$ и устойчивое состояние диоксида титана со структурой анатаза. Согласно данным термодинамического расчета характеристический размер кристаллов, обеспечивающий устойчивое состояние анатаза составляет ≤ 16 нм.

Аналогичным образом проанализированы и показаны возможность и условия устойчивого неавтономного состояния большой группы оксидных нанокристаллов, в том числе оксидов алюминия, железа, циркония.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13- 10252).

РОЛЬ ЗАРОДЫШЕОБРАЗУЮЩИХ ЦЕНТРОВ В ФОРМИРОВАНИИ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

О.В. Альмяшева¹, А.А. Комлев²

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376
²Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

В работе рассмотрены особенности образования нанокристаллов на основе ферритов кобальта и магния со структурой шпинели. Показано влияние строения исходной системы на процесс дегидратации соосажденных гидроксидов магния и железа и кобальта и железа в гидротермальных условиях.

В случае сочетания ультразвуковой обработки суспензии смеси гидроксидов кобальта и железа и режима «быстрого» - микроволнового нагрева формирование нанокристаллов CoFe_2O_4 наблюдается уже в первую минуту синтеза. Этот эффект может быть обусловлен наличием предзародышевых шпинелеподобных кластеров, образующихся при ультразвуковой обработке суспензии. В случае медленного внешнего нагрева автоклава подобный эффект отсутствует, что объясняется разрушением предзародышевых кластеров до того момента, когда термодинамически выгодным становится процесс дегидратации гидроксидов с образованием кристаллического феррита кобальта.

В случае соосаждения гидроксидов магния и железа, по-видимому, вследствие большого различия в значениях рН осаждения происходит пространственное разделение компонентов из-за формирования осадков на основе гидроксида железа и бруситоподобного слоистого двойного гидроксида. Отсутствие зародышеобразующих центров в смеси соосажденных гидроксидов магния и железа и значительно более высокая термическая устойчивость Mg-Fe-слоистого гидроксида, чем гидроксида железа приводит к тому, что процесс образования MgFe_2O_4 протекает на несколько порядков медленнее, чем CoFe_2O_4 .

Таким образом, основным фактором, влияющим на повышение скорости и уменьшения размеров кристаллитов нанопорошков ферритов со структурой шпинели, синтезируемых в гидротермальных условиях, является генерирование в исходной смеси гидроксидов предзародышевых центров.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.В. Гусарову за внимание к работе и помощь в трактовке результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10252).

ПАРАМАГНЕТИЗМ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$

Т.Г. Аминов, Г.Г. Шабунина, Е.В. Бушева, В.М. Новоторцев

*Институт общей и неорганической химии им. НС. Курнакова РАН,
Ленинский пр. 31, 119991 Москва, Россия*

Работа посвящена изучению парамагнитных свойств однофазных твердых растворов, образуемых ферримагнетиком CoCr_2S_4 ($T_c = 223$ К) и антиферромагнетиком ZnCr_2S_4 ($T_N = 15$ К) в интервале составов: $x = 0; 0,05; 0,15; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1$. CoCr_2S_4 имеет структуру нормальной шпинели с ионом Co^{2+} , имеющим в $e_g^4 t_{2g}^3$ – состоянии чисто спиновое значение магнитного момента, равное $3\mu_B$. ZnCr_2S_4 тоже является нормальной шпинелью, в нем со снижением температуры происходят магнитные переходы при $T_{N1} = 15$ К и $T_{N2} = 8$ К. Выше 100 К соединение подчиняется закону Кюри-Вейсса с парамагнитной температурой Кюри $\theta_p = +8$ К, и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{эфф.}} = 3,86 \mu_B$, который находится в хорошем согласии с теоретическим значением момента для иона Cr^{3+} .

Магнитные свойства измеряли с помощью прибора Quantum Design PPMS-9, снимая температурные зависимости намагниченности в интервале от комнатной до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 100$ Э и обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в сильном магнитном поле $H = 45$ кЭ. Аппроксимируя соответствующую часть зависимости $\chi^{-1}(T)$ к оси температур, определяли парамагнитную точку Кюри θ , постоянную Кюри-Вейсса C , равную котангенсу угла наклона прямой части $\chi^{-1}(T)$, и эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф.}} = \sqrt{8C} =$

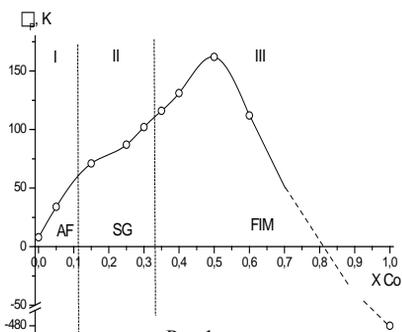


Рис.1

$= g\sqrt{S(S + 1)} \mu_B$. Полученные результаты показаны на рис. 1 и 2.

Согласно рис. 1, состав $\text{Co}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ лежит в интервале $x = 0 - 0,12$, который соответствует антиферромагнитной области на основе ZnCr_2S_4 . Он представляет собой антиферромагнетик, точнее, антиферромагнитную матрицу, в которой содержится небольшое

количество ферромагнитных кластеров, пропорциональное добавке CoCr_2S_4 , введенного в однородную шпинель ZnCr_2S_4 . Эти ферромагнитные кластеры взаимодействуют друг с другом и, достигнув критической концентрации, конденсируются в спиновое стекло, новое магнитное состояние.

С увеличением содержания CoCr_2S_4 в антиферромагнетике ZnCr_2S_4 величины θ_p , которые отражают сумму имеющихся обменных взаимодействий в кристалле, растут, начиная от $\theta_p = 8$ К для $x = 0$ до $\theta_p = 116$ К в случае $x = 0,6$ и далее до $\theta_p = -480$ К [1] при $x = 1$. Концентрационная кривая парамагнитной температуры $\theta_p(x)$ на рис.1 включает все составы твердых растворов. Там же на рис. 1 есть вертикальные штриховые линии, которые в соответствии с магнитной фазовой диаграммой $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ разграничивают составы по принадлежности к тому или иному ее участку – ферри- или антиферромагнитному или спин-стекольному.

На участке I (антиферромагнитный) возникают и укрупняются ферромагнитные кластеры малого размера, тип их магнитного взаимодействия отражен в положительном знаке θ_p . Участок II (спин-стекольный) соответствует такой ситуации в твердых растворах $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, когда в них антиферромагнитный порядок полностью разрушен. В системе вообще нет никакого дальнего порядка, существует лишь ближний магнитный порядок. На участке III (ферримагнитном) рост размеров и количества ферромагнитных кластеров продолжается уже в другой матрице потому, что согласно магнитной фазовой диаграмме $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ в системе произошла перколяция ферримагнитной жидкости с изменением спин-стекольного типа магнитного порядка на ферримагнитный. Концентрационная

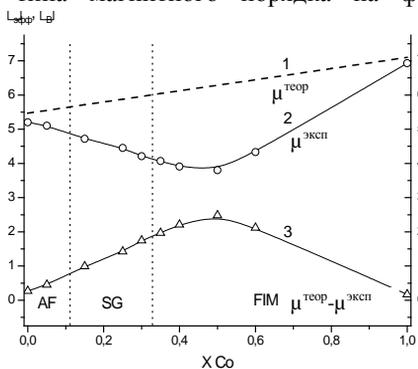


Рис.2

кривая $\theta_p(x)$ на рис.1 достигает максимума в районе $x = 0,5$, далее с ростом x она начинает снижаться, что говорит о возрастании числа отрицательных взаимодействий в пределах бесконечного или особо крупных ферромагнитных кластеров.

Кроме парамагнитной температуры, для всех твердых растворов были экспериментально измерены и теоретически рассчитаны значения эффектив-

ного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ на молекулу (рис. 2). Здесь на себя обращает внимание наличие большого пологого минимума, который наиболее выражен в средней области составов и практически отсутствует для крайних составов твердых растворов. Отклонение от линейной зависимости в случае $\mu_{\text{эфф}}(x)$ свидетельствует о том, что в системе происходит не простое изоморфное разбавление составляющих системы – ферримагнетика CoCr_2S_4 или антиферромагнетика ZnCr_2S_4 , но имеет место магнитное взаимодействие определенного типа. Возможное объяснение наблюдаемого хода $\mu_{\text{эфф}}(x)$ лежит в русле общих положений ферримагнетизма о встречной ориентации магнитных подрешеток, в результате чего происходит уменьшение суммарного момента соединения.

Согласно магнитной фазовой диаграмме $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$, около 70 % ее площади занимают составы на основе ферримагнетика CoCr_2S_4 . При учете этого факта объяснение аномального хода концентрационной зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ представляется вполне резонным искать на базе общеизвестной модели ферримагнетизма с противоположной ориентацией магнитных моментов подрешеток.

Предположение о частичной встречной ориентации магнитных моментов подрешеток вполне допустимо в том случае, когда феррит типа CoCr_2S_4 и его твердых растворов находится у края парамагнитной области магнитной фазовой диаграммы при невысоких температурах. В настоящей работе для твердых растворов $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ проводились именно такие измерения при температурах, не превышающих комнатную. В этих условиях обменное взаимодействие между спинами, конкретно, отрицательное A - B взаимодействие в ферритах, проявляет себя гораздо сильнее, чем при высоких температурах, когда тепловая энергия намного превышает зеемановскую. Потому с большой долей вероятности можно предположить, что при измерениях в случае высоких температур, подобно [1], минимум на концентрационной зависимости $\mu_{\text{эфф}}(x)$ твердых растворов $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ был бы не наблюдаем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-03094).

1. P. Gibart, J.-L. Dormann, Y. Pellerin // Phys. Stat. Sol. 1969. V.36. P. 187-194.

ТУГОПЛАКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – НОВЫЕ ПОДХОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Р.А. Андриевский

ИПХФ РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка Моск. обл., 142432

Рассмотрены появившиеся в последние 5-10 лет такие новые объекты тугоплавких соединений, как МАХ-фазы (где М – переходный металл, А – непереходный металл и Х – элемент внедрения), МХ – двумерные (2D) фазы, высокоэнтропийные нитриды и карбиды, двойниковые структуры и др. Охарактеризованы основные технологические приемы получения этих объектов. Подробно анализируется, насколько их свойства отличаются от традиционных тугоплавких соединений.

В докладе отмечается значительное расширение теоретических подходов к исследованию новых объектов такими методами, как молекулярная динамика, теория функционала плотности, многомасштабное моделирование, физика и механика твердого тела. Особое внимание уделено проблемам термической, деформационной и радиационной стабильности этих объектов в экстремальных условиях. Освещаются новые сферы их возможного перспективного применения. Подчеркиваются нерешенные задачи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН и РФФИ.

1. Андриевский Р.А. // УФН. 2014. Т. 184, № 19. С. 1017–1032.
2. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments. Fundamentals and Applications (Switzerland, Springer International Publishing, 2016). 107 p.
3. Andrievski R.A. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2016. V. 44. № 3. P. 302–312.

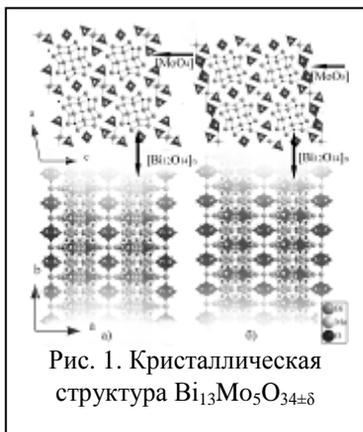
ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОЛОНЧАТЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

К.В. Аришина¹, З.А. Михайловская¹, Е.С. Буянова¹, С.А. Петрова²

¹УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

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

Сложные оксиды на основе Bi_2O_3 продолжают оставаться объектами активных исследований. Указанные соединения проявляют такие практически значимые физико-химические свойства, как кислородно-ионная проводимость, сегнетоэлектрические, каталитические и люминесцентные свойства. Молибдаты висмута, содержащие колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, являются среднетемпературными кислородно-ионными проводниками с низкой симметрией кристаллической решетки. Матричное соединение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ содержит в своей структуре уникальные для твердых оксидов колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси u , и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута [1,2]. $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии (пр. гр. $P-1$, $a=11.7456(3)$ Å, $b=5.7988(1)$ Å, $c=24.7919(5)$ Å, $\beta=102.903(1)^\circ$, $\gamma=89.95$, $Z=1$), переходя при 310°C в устойчивую моноклинную модификацию и проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок.



Целью направленного допирования молибдата висмута является модификация его проводящих и каталитических свойств. Ранее показано, что замещение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ в большинстве случаев возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. Таким образом, формулы твердых растворов замещения выглядят как $\text{Bi}_{13-x}\text{A}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{B}_y\text{O}_{34\pm\delta}$, а при двойном допировании - $\text{Bi}_{13-x}\text{A}_x\text{Mo}_{5-y}\text{B}_y\text{O}_{34\pm\delta}$. В данной работе в качестве допантов были

выбраны A=Mn; B-V, Co, Fe. Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировали методом РФА. Определены области гомогенности твердых растворов и области существования структурных модификаций. Однофазные образцы получены для следующих концентраций допанта : $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ - $x \leq 0.8$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ - $y \leq 0.3$; $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ - $y \leq 0.7$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ - $y \leq 0.2$; $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ - $y \leq 0.2$; $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ - $y \leq 0.2$; $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ - $y \leq 0.1$; $\text{Bi}_{12.8}\text{Mn}_{0.3}\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ - $y \leq 0.4$.

С возрастанием концентрации допанта во всех случаях происходит увеличение симметрии элементарной ячейки до моноклинной. Рассчитаны объём и параметры элементарной ячейки. Внутри областей существования полиморфных модификаций наблюдается линейное изменение параметров (см. рис.2).

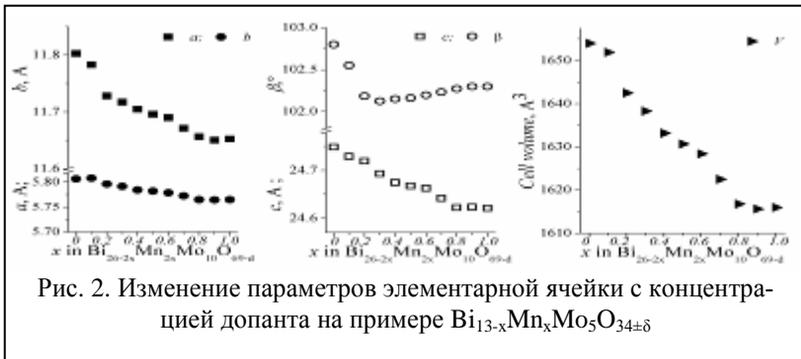


Рис. 2. Изменение параметров элементарной ячейки с концентрацией допанта на примере $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

При помощи высокотемпературной рентгенографии исследована зависимость параметров элементарной ячейки от температуры и установлены температуры полиморфных переходов для ряда составов $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34.5-\delta}$, рассчитаны коэффициенты термического расширения. При помощи элементного анализа растворенных порошков сложных оксидов (ААС, АЭС) установлено соответствие состава полученных образцов номинальному соотношению, заложенному при синтезе.

Перошки и керамика аттестованы методом лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Размер частиц полученных порошков лежит в интервале от 0.1 до 20 мкм. Высокая плотность спекаемых из порошков керамических образцов доказана с использованием метода гидростатического взвешивания и

сканирующей электронной микроскопии для серий $\text{Vi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$ и $\text{Vi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$ (пример см. на рис.3).

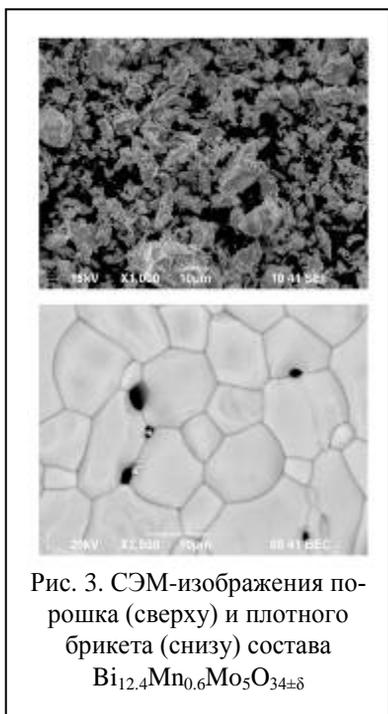


Рис. 3. СЭМ-изображения порошка (сверху) и плотного брикета (снизу) состава $\text{Vi}_{12.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

моноклинную. Наибольшими значениями проводимости обладают составы $\text{Vi}_{12.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$ и $\text{Vi}_{13}\text{Mo}_{5-4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34.5\pm\delta}$ и сложные оксиды с двойным замещением.

По итогам исследования материалы могут быть рекомендованы в качестве материалов мембран электрохимических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 и МО РФ (грант Президента РФ №МК-7979.2016.3).

Гомогенные образцы аттестованы методом импедансной спектроскопии. Произведен анализ годографов импеданса, построены эквивалентные схемы. Построены температурные и концентрационные зависимости электропроводности. Температурные зависимости характеризуются линейной функцией (см. рис 4) из одного (в случае моноклинной модификации малибдата) или двух фрагментов для сложных оксидов с триклинной модификацией. Расчитаны энергии активации проводимости.

В общем наблюдается увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением, выраженное в виде параболической зависимости с концентрационным максимумом соответствующим области перехода из триклинной модификации в

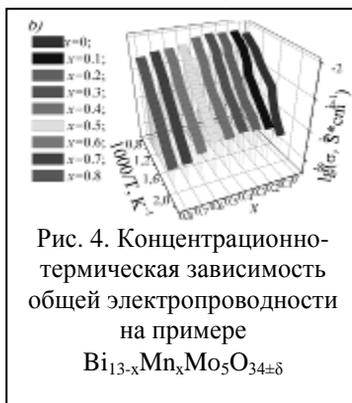


Рис. 4. Концентрационно-термическая зависимость общей электропроводности на примере $\text{Vi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

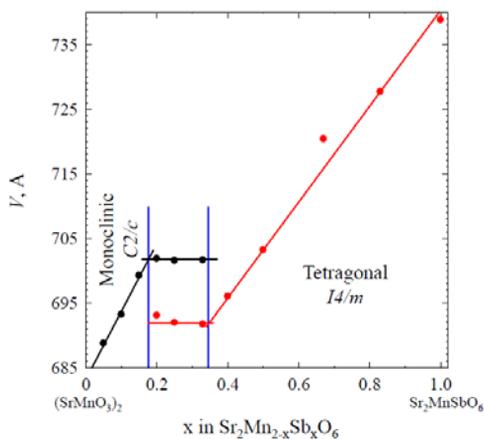
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МАНГАНИТОВ

Г.В. Базуев, А.П. Тютюнник, Н.В. Таракина

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

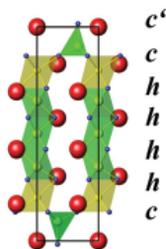
В последние два десятилетия исследования сложных оксидов Mn занимали и продолжают занимать ведущее положение благодаря широкому разнообразию кристаллических структур и уникальным электрическим и магнитным свойствам. Повысился интерес к манганитам $AMnO_3$ ($A=Ca, Sr, Ba$) как новым мультиферроикам. В этой связи следует отметить синтез [1] и открытие [2] сегнетоэлектричества в квазиодномерном оксиде Ca_3CoMnO_6 и $Sr_{1-x}Ba_xMnO_3$ при $x \geq 0.45$ [3]. Значения спонтанной электрической поляризации и T_C в манганите Ba-Sr при $x=0.5$ близки к характерным для $BaTiO_3$.

В данной работе приведены сведения о получении и исследовании магнитных характеристик твердых растворов (ТР) $SrMnO_3$ - Sr_2MnSbO_6 и индивидуальных манганитов в системе Ba-Li-Mn-O. При обычных условиях впервые получены 6H-форма $SrMn_{1-x}Sb_xO_3$ (ТР1, $0.02 \leq x \leq 0.09$) и $Sr_2Mn_{1+x}Sb_{1-x}O_6$ (ТР2, $0 \leq x \leq 0.65$) (рис. 1). В отличие от известного 6H-гексагонального $SrMnO_3$, образующегося при высоком давлении, ТР1 имеет моноклинную структуру и, предположительно, также испытывает переход в АФМ состояние. ТР2 на основе Sr_2MnSbO_6 характеризуется смешанным состоянием Mn^{3+}/Mn^{4+} катионов и значительной областью гомогенности. Поведение магнитной восприимчивости указывает на наличие ферромагнитных корреляций при низких температурах.

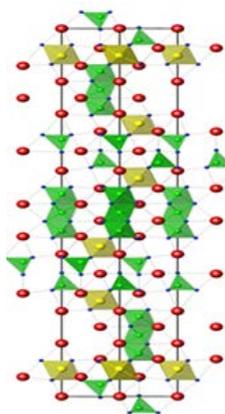


В системе Ba-Li-Mn-O найдено два новых манганита: $Ba_7Li_{1.75}Mn_{3.5}O_{15.75}$ и $Ba_7Li_2Mn_5O_{20}$. Первое соединение охарактеризовано [4] как сложный катион-дефицитный перовскит со смешанной валентностью Mn^{4+}/Mn^{5+} и упорядоченным распределением этих катионов

по структурным позициям. Состав соединения установлен нами на основе структурных исследований первоначально синтезированной фазы $Ba_4LiMn_2O_9$.



для слоистых гексагональных перовскитов, и представляет собой гексагональный 7Н политип состава $Ba_7Li_{1.75}Mn_{3.5}O_{15.75}$. Дополнительно в колонны встраивается Li-Mn тетраэдр, а в каждый 7 слой - Ba полиэдр (рис.). По данным сканирующей электронной микроскопии локальное упорядочение Mn и Li по катионным позициям приводит к образованию ромбоэдрической суперячейки.



Предполагалось, что этот манганит, подобно $Sr_4LiMn_2O_9$ и $Ba_4NaMn_2O_9$, относится к семейству квазиодномерных оксидов, кристаллические структуры которых тесно связаны с гексагональной перовскитовой модификацией $BaNiO_3$ и 2H-формой $BaMnO_3$. Основу структуры представляют цепочки октаэдров, разделенных тригональными призмами, простирающиеся вдоль оси с.

Однако исследования показали, что новое соединение содержит структурные особенности, характерные как для квазиодномерных оксидов, так и для слоистых гексагональных перовскитов, и представляет собой гексагональный 7Н политип состава $Ba_7Li_{1.75}Mn_{3.5}O_{15.75}$. Дополнительно в колонны встраивается Li-Mn тетраэдр, а в каждый 7 слой - Ba полиэдр (рис.). По данным сканирующей электронной микроскопии локальное упорядочение Mn и Li по катионным позициям приводит к образованию ромбоэдрической суперячейки. Установленная формула соединения связана с исходным элементарным составом соотношением 1.75/1.

Второй новый манганит - $Ba_7Li_2Mn_5O_{20}$ является представителем семьи ромбоэдрических политипов $Ba_{5+n}Ca_2Mn_{3+n}O_{3n+14}$ ($n = 2$), структурный тип 21R (21—число слоев BaO_3), в котором Ca замещен на Li. Результатом замещения является повышение средней степени окисления марганца от +4.4 до +4.8. Позиции Li и Mn в нем практически упорядочены.

Полученные новые данные позволяют расширить имеющиеся сведения о взаимосвязи структурных особенностей манганитов различного состава с магнитными характеристиками.

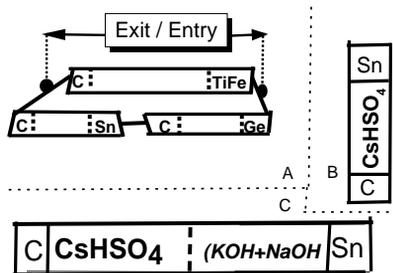
1. V. G. Zubkov, G.V. Bazuev, A.P. Tyutyunnik, I. F. Berger. J. Sol State Chem, 2001,160, 293.
2. Choi, Y. J.; Yi, H. T.; Lee, S.; Huang, Q.; V. Kiryukhin, Phys Rev Lett., 2008, 100, 047601.
3. H. Sakai, J. Fujioka, T. Fukuda et.al. Phys. Rev. Lett., 2011, 107, 13760.
4. Н.В. Таракина, А.П. Тютюнник, Г.В. Базуев, А.Д. Васильев, И.В. Николаенко и др. Dalton Transaction. 2015, 44, 18527.

НЕОБЫЧНЫЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ С ТВЕРДЫМИ ГИДРОКСИДНЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Ю.М. Байков, Е.И. Никулин

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

В последние 10 лет (с 2006 г.) в Отделении ФТТ Института Иоффе проводились исследования физико-химических свойств твердых соединений на основе гидроксидов лития, натрия, калия и воды с основной целью изучения процессов переноса протона, как в объеме твердой фазы, так и через гетерогенные границы (межзеренные и/или электролит-электрод). Это стандартное направление работ в области иони-



ки твердых тел. Однако, давно уже назрела необходимость выделить специальное направление с условным пока названием «протоника» по аналогии с «ионикой» и «электроникой» [1, 2]. «Постер» не предполагает исторический анализ особенностей поведения протона в конденсированной среде, поскольку эта тема сейчас не

столь популярна под давлением внешних экономических факторов. Для решения прикладных задач хватает имеющейся базы данных. Тем не менее, исторически сложившийся интерес в лаборатории физики фазовых переходов Института Иоффе к физико-химическим свойствам твердых гидроксидов обусловил возможность предпринять интенсивные исследования процессов переноса протонов, используя весьма эффективный для этих систем набор изотопных методов в сочетании с традиционными электрохимическими [3-5]. Были получены данные о высокой подвижности протонов как в электрическом поле, так и при хаотической миграции. Кроме того, выявилась высокая электрохимическая активность изучаемых гидроксидных соединений в гетероструктурах «метал-электролит». Однако в постере представлены для обсуждения результаты наблюдения поведения электрохимических ячеек с гидроксидными электролитами не по отдельности, а сборках из двух или трёх

ячеек, где общим является электролит, но различные наборы пар электродов.

На рисунке **в секции А** показана сборка трех ячеек с одинаковым электролитом и при определённой температуре: $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ при $T > 325 \text{ K}$ и $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $263 < T < 315 \text{ K}$. Такая организация позволяет работать сборке как перезаряжаемая батареи при различных способах зарядки: от внешнего источника, от света (Ge) или от водорода (TiFe). Необычное использование при 430 K пары электродов (C&Sn) с CsHSO_4 (**секция В** на рисунке) интересно для изучения фундаментальных проблем электрохимической активности кислых солей и гидроксидов. Тоже можно сказать о сборке в **секции С** рисунка, которая показывает стабильную ЭДС 1.7 В при 430 K. При этом использование изотопов водорода позволило обнаружить перенос протонов через гетерограницу между двумя твёрдыми протонными проводниками(!).

1. Ph.Colomban //Fuel Cells. 2013. V. 13. No 1. P. 6-18.
2. T.Norby, M.Widersoe, R.Glueckner, Y.Larring //Dalton Trans. 2004. 6. P. 3012-3018.
3. Yu.M.Baikov// Solid State Ionics. 2007. V.178. P. 487-492.
4. Yu.M.Baikov// Solid State Ionics. 2012. V.208. P. 17- 24.
5. URL: <http://www.solidionic.com>

ТВЕРДЫЕ ЭВТЕКТИКИ И КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КОНВЕРСИИ И ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ: ИЗОТОПНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ТЕКСТУРЫ И ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, В.М. Егоров

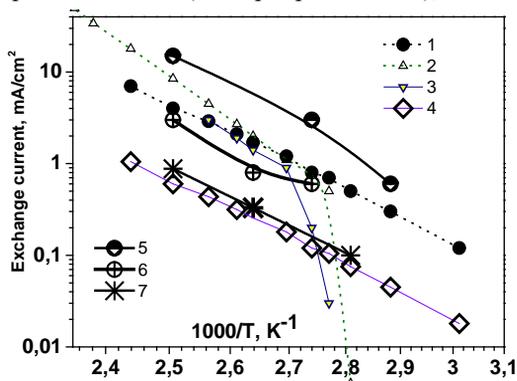
*ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая, 26, 194021*

Почему щелочные гидроксиды? Недавно были найдены новые или, точнее говоря, малоизвестные комбинации электродов и электролитов, представленные в наших статьях [1-3]. Они включают различные формы твёрдых ЩЕЛОЧНЫХ гидроксидов [4]. Необходимо отметить, что рассматриваются не индивидуальные, а сложные соединения, как по химическому составу, так и по текстуре: кристаллогидраты и эвтектики. Надо так же отметить, что щелочные гидроксиды (кроме LiOH) заметно отличаются от гидроксидов щелочноземельных и, тем более переходных металлов. Прежде всего, анион (ОН⁻) в NaOH или KOH термически стабилен вплоть до 800 К, в отличие от, например, Ni(OH)₂. Изучаемые нами гидроксиды показывают не только высокую протонную проводимость, но и способны активировать молекулярный водород, не «прибегая» к помощи специальных каталитических агентов при температурах даже 250-400 К. Более того, изучаемые гидроксидные соединения в твердом состоянии могут образовывать в паре с водородсодержащим электродом **протонный гетеропереход**. Таки-ми партнёрами *при комнатных условиях* являются интерметаллиды типа TiFe, металлическое Sn, полупроводники Si и Ge.

Триада изотопных методов для различных направлений химии твердого тела включает: изотопную «метку», изотопный обмен различных состояний и изотопный эффект. Два последних осуществляются в различных вариантах. Изотопный обмен весьма интересен возможностью моделировать термодинамику и кинетику химических реакций, например газ-твёрдое тело. Элегантный подход в этом смысле был предложен Боресковым-Музыкантовым (Б-М). Однако этот подход и его развитие последователями не учитывает изотопный эффект, который, реально важен при изучении процессов с участием водорода, точнее водородсодержащих молекул, ионов и т.д. Предложенная Ю.М. Байковым модификация оказалась весьма полезной при изучении указанной выше группы гидроксидных соединений. Конечно, использо-

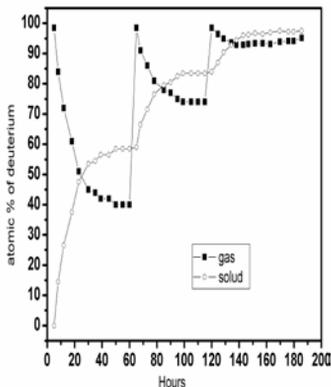
вание достаточно тонкого подхода Б-М и его модификации, вряд ли может быть использован для решения чисто прикладных задач. То же самое можно сказать о других подходах к использованию изотопных методов. Однако в последнее время бурное развитие наноразмерных материалов, а так же изучение их свойств, коль скоро речь идет о материалах для энергетических устройств постоянно «натывает» на проблему транспорта протонов, да ещё и при пониженных температурах. Поскольку «наши» гидроксидные материалы оказались в этой зоне фундаментальных интересов, полагаем, что они могут представить интерес и достойны публикации. Опуская здесь некоторые детали анализа изотопных процессов, приведем наиболее интересные для более широкого круга исследователей результаты в области химии твердого тела. Экспериментальные детали подробно описаны в [1-4] и на сайте www.solid.ionic.com.

Химическая активность твердых гидроксидных соединений в активации молекулярного водорода, установлена изотопным обменом моногидрата $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ с D_2 : при 70 мм Hg (5) и 7 мм Hg (6). То же для эвтектики ($\text{KOD}+\text{NaOD}$) с H_2 при 0.5 мм Hg (7). Для сравнения показана скорость электрохимического тока обмена на интерфейсах (1)- $\text{Pd}-\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (2,3)- $\text{Pd}-(\text{KOH}+\text{NaOH})$, (4)- $\text{Ti}-\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Гистерезис для эвтектики (2,3) обусловлен фазовым переходом, фиксируемым ДСК. При этом резко меняется подвижность протонов, измеренная как в электрическом поле (электропроводность), так и при миграции в поле химического потенциала (самодиффузии). Градиент последнего создавался в результате изотопного обмена с молекулярным водородом с иным соотношением протий/дейтерий. При достижении равновесия оно различалось для газа и твердого тела из-за различия термодинамической неравновесности изотопов водорода в твердом теле и газе [5]. Это равновесие при температурах выше 360 К устанавливалось за разумные времена, что позволило измерить изотопный эффект электропроводности эвтектики на одном и том же образце.



ческого потенциала (самодиффузии). Градиент последнего создавался в результате изотопного обмена с молекулярным водородом с иным соотношением протий/дейтерий. При достижении равновесия оно различалось для газа и твердого тела из-за различия термодинамической неравновесности изотопов водорода в твердом теле и газе [5]. Это равновесие при температурах выше 360 К устанавливалось за разумные времена, что позволило измерить изотопный эффект электропроводности эвтектики на одном и том же образце.

На следующем рисунке показана кинетика изменения измеряемого содержания дейтерия в газе (gas) и вычисляемого по балансу содержания дейтерия в эвтектике. (Приведены данные только при повышении содержания дейтерия в эвтектике.) Анализ кинетических кривых показал, что в обмен включены оба компонента эвтектики. Причём лимитирующей стадией является диффузия. Интересно, что детальный анализ спектров ДСК показал наличие двух компонент с различным размером зерен. К такому же выводу можно было прийти при обнаружении особенностей импеданса эвтектики, как электролита в ячейке с палладиевыми электродами PdH-(NaOH+KOH) [1, 3].



Хотя проводимость эвтектики по сравнению с исходными индивидуальными компонентами на три порядка более высокая и протонная, наблюдается практически одинаковая температура фазового перехода (359 К) у эвтектики и KOH. При этой температуре резко изменяется не только проводимость, но и скорость изотопного обмена с водородом.

1. Yu.M.Baikov // J.Power Sources, 2009. V.193. 1 Sp. 371-376.
2. Yu.M.Baikov // Solid State Ionics, 2010. V.181. P. 545-556.
3. Ю.М.Байков // Электрохимия, 2012. Т.48. №4. P. 360-368.
4. Yu.M.Baikov // Solid State Ionic, 2012. V. 208. P. 17-26.
5. Ю.М.Байков // ЖЭТФ, 1980. Т. 78. №6, с. 2266-2271.

ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ: ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕДУР И АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ, ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ

Ю.М. Байков¹, Б.Т. Мелех¹, М.Е. Компан¹, В.П. Горелов²,
Т.И. Аксенова³, И.В. Хромушин³

¹*ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая, 26, 194021*

²*ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137*

³*ИЯФ НЯЦ РК Алматы, Казахстан*

Этот доклад основан на многолетнем опыте работ авторов, относящихся как к прикладному, так и фундаментальному направлению исследований. В настоящее время химическая термодинамика «вынуждена» рассматривать сложные, многокомпонентные и многофазные системы, синтез которых обусловлен требованиями материаловедения. Не менее «трудные» задачи выдвигают и фундаментальные аспекты физико-химической интерпретации свойств новых материалов. Именно здесь приобретают значимость возможности пост-синтетической модификации изучаемых материалов. В этом отношении оксидные материалы представляют особый интерес благодаря возможности варьировать содержание кислорода при контакте с газовой фазой, причем не только с дикислородом, но и с парами воды и диводородом. Для ныне популярных микро- и наноматериалов, тонких пленок и т.п. это особенно полезно.

Ниже представлены краткие резюме по четырем оксидным системам, внимание к которым было привлечено в разное время и в разных лабораториях. Ссылки на работы авторов могут быть предоставлены по указанному выше E-mail или найдены в <http://www.solidionic.com>.

1. Тонкая структура КР спектров **YSZ** (2.4 – 7.9 мол.% Y_2O_3). Образцы получены ВЧ плавлением в «холодном тигле» и подвергались отжигу при 900°C. Вопрос о соотношении моноклинной, кубической и двух тетрафаз. Обзор литературных данных с 2012 г.

2. Фазовая диаграмма **La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3-a} (0 ≤ a ≤ 0.36)**. Исходные образцы (a=0) получены ВЧ плавлением в «холодном тигле» и подвергались извлечению кислорода в «мягких» условиях (150°C, диводород). Сравнение с альтернативным вариантом изменения «a» путем измене-

ния соотношения La/Sr. Вопрос о состоянии «спинового стекла». Критический обзор литературных данных с 2012 г, включая систему $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

3. Оригинальное семейство манганитов $(\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x)_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_{3-a}$. Исходные образцы ($a>0$)_ получены ВЧ плавлением в «холодном тигле» и исследовались в состоянии «как приготовлено» и после отжига на воздухе. Широкий и качественно различный спектр вариаций физических свойств.

4. Для понимания и планирования пост-синтетической модификации представляет интерес изучение термодесорбционных спектров воды и кислорода из перовскитных материалов.

5. Оригинальное семейство перовскитов $\text{H}_h\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. Исходный всемирно известный материал ($h=0$, $\delta=0$) был получен керамическим способом в различных лабораториях России, Германии и Франции, но различия в результатах не было найдено. Термодинамика этого материала мало изучена для $h>0$. При грамотной постановке в пост-синтетических экспериментах была получена широкая вариативность свойств, которая в последние годы была выявлена в ряде лабораторий. Критический обзор и анализ.

а) Для образцов с $h=0$, но переменным $\delta<0$ путем мягкого извлечения кислорода обнаружено метастабильное состояние оксида с $T_c=90\text{K}$ для $-0.5<\delta<0$ вплоть до 220°C .

б) Получены образцы с $h\leq 2$ и $\delta\leq +0.8$. Проводимость этой серии изменяется на 6 порядков: при повышении h от нуля до +2 падает, а при $h=2$ и увеличении δ до +0.8 растет и показывает металлоподобную. При понижении температуры $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ показывает $T_c\approx 65\text{K}$. Интересно, что в равновесии наблюдаются только пары воды, несмотря на внедрение из молекулярного диводорода.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННОГО Fe и C ДИОКСИДА ТИТАНА С ТРЕХМЕРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ ЧАСТИЦ

И.В. Бакланова, В.Н. Красильников, В.П. Жуков,
О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова

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

Обладая высокой фотокаталитической активностью и безопасностью для окружающей среды TiO_2 широко исследован для разложения органических загрязнений. Тем не менее, в настоящее время практическое применение TiO_2 все еще ограничено, поскольку он имеет большую ширину запрещенной зоны (3.2 для анатаза и 3.0 эВ для рутила), и только небольшая часть (5%) от солнечного света может быть использована для его возбуждения. Таким образом, огромное количество исследований направлены на модификацию TiO_2 для расширения его поглощения в видимой области света. Авторами ранее для твердых растворов $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x/2}$ было показано [1], что, несмотря на появление примесных состояний внутри запрещенной зоны анатаза, допирование Fe не приводит к появлению поглощения в видимой области. Проведенные в последние годы исследования показали, что для повышения фотокаталитической активности TiO_2 допирование углеродом может быть более эффективным, чем катионное [2]. С учетом изложенного основными задачами настоящей работы явились разработка методики прекурсорного синтеза нанодисперсных твердых растворов $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ со сферической формой агрегатов, а также исследование спектральных, оптических и фотокаталитических свойств синтезированных материалов с оценкой их зависимости от концентрации Fe и C. Для выяснения природы влияния допирования Fe и C на оптические и фотокаталитические свойства анатаза были выполнены первопринципные расчеты его электронной зонной структуры и оптического поглощения.

Синтез образцов осуществляли согласно оригинальной прекурсорной методике с использованием в качестве прекурсора гликолята состава $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$). Прекурсоры разлагаются и превращаются в композиты $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y:n\text{C}$ при отжиге в атмосфере гелия при 500°C . Вследствие нагревания композитов на воздухе при 450°C образуются твердые растворы состава $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$, концентрация углерода в которых уменьшается с увеличением содержания Fe. Удельная площадь поверхности образцов $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-y}\text{C}_y$ составила 26.18 ($x = 0.005$), 34.37 ($x = 0.025$) и 55.24 $\text{m}^2/\text{г}$ ($x = 0.12$). Образец с $x = 0.12$

обладает наиболее высокой удельной площадью поверхности, его величина сопоставима с удельной площадью поверхности промышленного фотокатализатора P-25 (Degussa). Результаты метода БЭТ полностью согласуются с исследованием морфологических и размерных характеристик частиц твердых растворов. Анализ СЭМ твердых растворов показал, что при малых концентрациях Fe ($0.005 \leq x \leq 0.025$) форма частиц близка к шарообразной, но с ростом концентрации Fe происходит постепенное расслаивание частиц на удлиненные тонкие пластины, образующие цветочные агломераты (рис. 1).

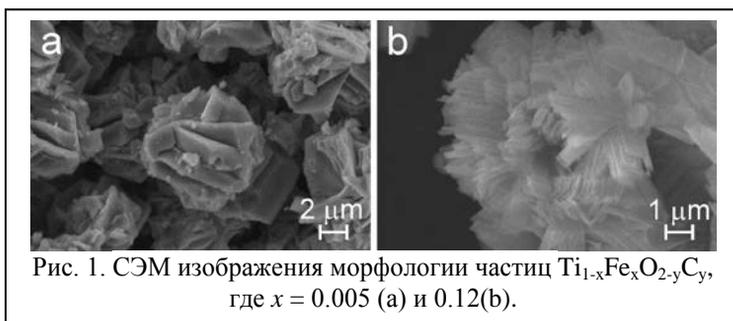


Рис. 1. СЭМ изображения морфологии частиц $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-y}C_y$, где $x = 0.005$ (a) и 0.12 (b).

В спектре КР образцов, отожженных при температуре 450°C , линии D и G не наблюдаются, что согласуется с результатами элементного анализа, показывающими отсутствие в образце свободного углерода. Образцы, прокаленные при температуре 450°C , демонстрируют колебательный спектр TiO_2 со структурой анатаза, причём структура анатаза в независимости от концентрации Fe сохраняется до 600°C . При температуре 700°C на спектрах КР появляются моды, принадлежащая рутильной модификации: E_g и A_{1g} . Причем наблюдается интересная тенденция, с увеличением концентрации Fe содержание рутильной модификации в образцах уменьшается. Для состава с $x = 0.05$ мода A_{1g} не проявляется на спектре КР, и о том, что происходит фазовый переход сигнализирует только мода E_g (437 см^{-1}). Увеличение концентрации Fe способствует повышению температуры фазового перехода анатаз-рутил.

С целью определения влияния концентрации Fe и температуры обжига на поглощение TiO_2 были исследованы спектры поглощения образцов в УФ/видимом диапазонах спектра. Рост концентрации Fe приводит к красному сдвигу края полосы поглощения анатаза, что свидетельствует об уменьшении ширины запрещённой зоны (табл. 1).

Исследование фотокаталитической активности в УФ диапазоне спектра допированного Fe и C анатаза в реакции окисления рас-

творенного в воде гидрохинона показывает, что введение Fe в структуру анатаза и увеличение его концентрации, вплоть до значений $x = 0.12$, приводит к повышению активности фотокатализатора. Наивысшей фотокаталитической активностью характеризуются образцы $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-y}C_y \cdot nC$, нагретые при температуре

Значения ширины запрещенной зоны образцов $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-y}C_y \cdot nC$, отожженных при различных температурах

x (Fe)	эВ		
	375°C	450°C	550°C
0	3.2	3.2	3.2
0.005	3.17	3.17	3.17
0.01	3.15	3.12	3.12
0.025	3.03	2.99	2.97
0.05	2.95	2.84	2.83
0.12	2.78	2.65	2.63

375°C, где присутствуют малые количества свободного углерода. Все анализируемые объекты под действием видимого облучения оказались неактивны.

В соответствии с экспериментом, расчеты показывают, что допирование Fe и C приводит к более сильному поглощению в видимой области, но не сопровождается усилением фотокаталитической активности. Весьма существенным обстоятельством является то, что между примесными состояниями вблизи потолка валентной зоны и $2pO$ -состояниями самой валентной зоны, также как между примесными состояниями вблизи потолка валентной зоны и $3dTi$ -состояниями самой зоны проводимости нет энергетического интервала. Отсюда следует, что весьма вероятной является быстрая, в пределах нескольких сотен фемтосекунд, миссия фононов за счет перехода дырок, образующихся при облучении светом в валентной зоне, в соседние примесные состояния, т.е. локализация дырок. Аналогично, вероятной является и эмиссия фононов за счет перехода электронов, возбужденных в зону проводимости, на примесные $3dFe$ -состояния, т.е. локализация электронов на атомах Fe. Поскольку локализация дырок и электронов на примесных состояниях исключает носители тока из процесса фотокатализа, то фотокаталитическая активность в присутствии анатаза, допированного одновременно Fe и C, отсутствует.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

1. V.N. Krasil'nikov, V.P. Zhukov, L.A. Perelyaeva, I.V. Baklanova, I.R. Shein // Physics of the Solid State, 2013, V. 55. P. 1903–1912.
2. V.N. Krasil'nikov, V.P. Zhukov, I.V. Baklanova, O.I. Gyrdasova, L.Yu. Buldakova // Catal. Lett., 2015, V. 145. P. 1290-1300.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

Я.В. Бакланова¹, Л.Г. Максимова¹, О.А. Липина¹, И.И. Леонидов¹,
Q.F. Shi², К.В. Ивановских², Т.А. Денисова¹, А.П. Тютюнник¹,
В.Г. Зубков¹

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
²ФТИ УрФУ, ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002

Кристаллы со структурой кубического граната представляют собой группу материалов, оптические свойства которых интенсивно исследуются в течение последних лет. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ является наиболее известным кристаллофосфором, применяемым при создании источников белого свечения на основе синих светодиодов [1]. Люминофоры $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ демонстрируют относительно высокий квантовый выход свечения, однако индекс светопередачи данных сложных оксидов имеет пониженное значение в связи с отсутствием красной компоненты. Соединения со структурой тетрагонального (пр. гр. $I4_1/acd$) и кубического (пр. гр. $Ia-3d$) граната $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Hf}, \text{Ta}$) находят применение в качестве как твердотельных литий-ионных электролитов, так и активированных лантаноидами кристаллофосфоров с величинами квантового выхода преобразования УФ излучения в видимый свет до 60–70 % [2, 3].

Синтез порошков $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.0\text{--}3.3\%$) осуществлен твердофазным методом из исходных реагентов HfO_2 , La_2O_3 , Li_2CO_3 и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Термообработка соединений проведена в потоке аргона. Анализ данных порошковой рентгеновской дифракции свидетельствует, что однофазные образцы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ кристаллизуются в пр. гр. $I4_1/acd$. Спектры возбуждения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$) в ближней УФ области состоят из линий, связанных с $4f\text{--}5d$ переходами ионов Ce^{3+} . Широкая интенсивная линия (FWHM $\sim 100 \text{ nm}$) с максимумом при 450 нм на спектре фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$) обусловлена $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$, ${}^2F_{5/2}$ переходами Ce^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15–03–03951), исследования сцинтилляционных характеристик проведены в научном центре Beijing Synchrotron Radiation Facility (ИФВЭ КАН, Пекин, КНР).

1. Song Y.H., Choi T.Y. et al. // Current Applied Physics. 2012, V. 12. P. 479–482.
2. Zhang W.S., Seo H.J. // J. Alloys Compd. 2013, V. 553. P. 183–187.
3. Leonidov I.I., Baklanova Y.V. et al. // J. Alloys Compd. 2016, V. 686. P. 204–215.

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ SrVO₃ И BaVO₃: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В.В. Банников

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

Известно [1, 2], что перовскитоподобные оксиды SrVO₃ и BaVO₃ характеризуются металлической проводимостью и обнаруживают лишь очень слабую зависимость магнитной восприимчивости от температуры (при T~100 К и выше). Таким образом, можно было бы ожидать, что их магнитные свойства должны находить удовлетворительное объяснение в рамках элементарной теории парамагнетизма Паули. В то же время для SrVO₃ и BaVO₃ экспериментальное значение молярной парамагнитной восприимчивости χ_P составляет $1.5 \cdot 10^{-4}$ см³/моль и $1.3 \cdot 10^{-4}$ см³/моль, соответственно, тогда как теоретические оценки $\chi_P = (2/3) \cdot \mu_B^2 \cdot N_A \cdot D(E_F)$ (где $D(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми, определенная по результатам первопринципных зонных расчетов) приводят к значениям примерно в 3-4 раза меньшим: $3.6 \cdot 10^{-5}$ см³/моль и $3.9 \cdot 10^{-5}$ см³/моль, соответственно [3, 4].

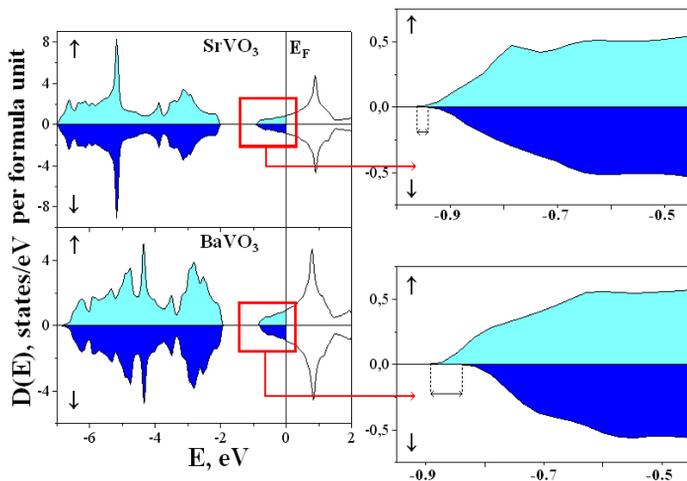
Упомянутое различие можно качественно объяснить, основываясь на представлении об “обменно-усиленной” паулевской восприимчивости [5], эффективное значение которой определяется выражением:

$$\chi_{\text{eff}} = \chi_P \cdot (1 - \lambda \cdot \chi_P)^{-1} \quad (1)$$

где λ - константа молекулярного поля Вейсса, $B_W = \lambda \cdot J$. Магнитный момент 1 моля образца J связан с величиной обменного расщепления состояний “спин вверх/вниз” частично заполненной валентной полосы Δ_s соотношением $\Delta_s = 2 \cdot \mu_B \cdot \lambda \cdot J$, откуда нетрудно получить следующее выражение для эффективного значения молярной магнитной восприимчивости:

$$\chi_{\text{eff}} = \chi_P \cdot [1 - \Delta_s \cdot D(E_F) / (3 \cdot \eta)]^{-1} \quad (2)$$

где η - магнитный момент в расчете на 1 формульную единицу соединения, выраженный в единицах μ_B . На Рисунке представлены спин-поляризованные плотности электронных состояний SrVO₃ и BaVO₃, рассчитанные в рамках первопринципного зонного метода FP-LAPW. Несмотря на то, что спиновая поляризация прифермиевских состояний $P = |D_{\uparrow}(E_F) - D_{\downarrow}(E_F)| / [D_{\uparrow}(E_F) + D_{\downarrow}(E_F)]$ в обоих случаях невелика (~1–3%), на вставках видно, что для обоих перовскитов состояния “спин вверх/вниз” частично заполненной валентной полосы претерпевают небольшое расщепление Δ_s , величина которого для SrVO₃ составляет 0.027 эВ, а для BaVO₃ - 0.054 эВ.



Расчетное значение спин-поляризованной плотности состояний на уровне Ферми $D_{\uparrow}(E_F)/D_{\downarrow}(E_F)$ для SrVO_3 и BaVO_3 составляет 0.852/0.830 сост./эВ и 0.939/0.884 сост./эВ, величины магнитных моментов в расчете на 1 формульную единицу находятся простым интегрированием плотностей состояний “спин вверх/вниз” и составляют $0.024 \mu_B$ и $0.059 \mu_B$ для SrVO_3 и BaVO_3 , соответственно. Таким образом, значение эффективной “обменно-усиленной” магнитной восприимчивости χ_{eff} составляет $9.7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{моль}$ для SrVO_3 , и $8.9 \text{ см}^3/\text{моль}$ для BaVO_3 , что гораздо лучше согласуется с экспериментальными данными, чем формальные оценки χ_P .

Данная модель является предельно упрощенной и не может претендовать на хорошее количественное согласование с экспериментальными данными, тем не менее, по мнению автора, она вполне удовлетворительно объясняет причину расхождения с ними теоретических оценок χ_P для систем со слабой, но не пренебрежимо малой спиновой поляризацией электронных состояний.

1. Onoda M., Ohta H., Nagasava H. //Sol. St. Comm. 1991. V. 79. P. 281.
2. Nishimura K., Yamada I., Oka K., Shimakawa Y., Azuma M. // J. Phys. Chem. Sol. 2014. V. 75. P. 710.
3. Shein I.R., Kozhevnikov V.L., Ivanovskii A.L. //Sol. St. Sci. 2008. V. 10. P. 217.
4. Bannikov V.V. //Mater. Chem. Phys. 2016. V. 171. P. 119.
5. Левитин П.З., Маркосян А.С. //УФН. 1988. Т. 155. № 4. С. 623-657.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ VO_4^{3-} ЦЕНТРОВ В LiMgPO_4 И LiMgVO_4

Ю.А. Барыкина^{1,2}, Н.И. Медведева¹, В.Г. Зубков¹, Д.Г. Келлерман¹

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

²УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Двойные фосфаты ABPO_4 в зависимости от размеров катионов формируют несколько типов структур, к числу которых относятся оливины, в которых оба катиона находятся в октаэдрических позициях. Эти соединения характеризуются большим разнообразием физико-химических свойств, представляющих научный и практический интерес. Так, литиевые фосфаты переходных металлов (LiMPO_4 ; M- Ni, Co, Mn, Fe) относятся к достаточно узкому кругу объектов, для которых обнаружен магнитоэлектрический эффект [1]. Кроме того они же являются перспективными катодными материалами для химических источников тока [2]. Фосфаты, содержащие щелочноземельный элемент, рассматриваются как перспективные оптические матрицы при допировании редкоземельными ионами [3].

Объектами данного исследования являются оптические материалы на основе литий-магниевого фосфата LiMgPO_4 со структурой оливина, люминесценция которых обусловлена анионной группировкой VO_4^{3-} . В работе показано, что до 17% фосфора в LiMgPO_4 может быть замещено ванадием. Полного замещения не происходит, поскольку LiMgPO_4 и LiMgVO_4 имеют различные структуры.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что интенсивность фотоэмиссии возрастает при увеличении концентрации ванадиевых орто-групп в твердом растворе.

Сделан вывод о том, что люминесценция в ванадий-содержащих фосфатах имеет ту

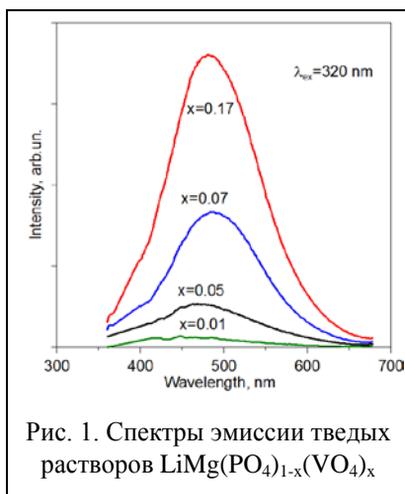


Рис. 1. Спектры эмиссии твердых растворов $\text{LiMg}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{VO}_4)_x$

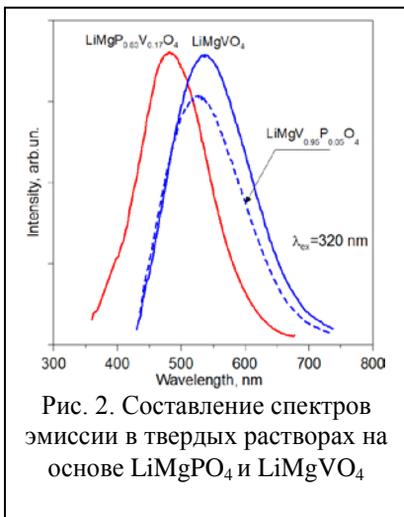


Рис. 2. Составление спектров эмиссии в твердых растворах на основе LiMgPO_4 и LiMgVO_4

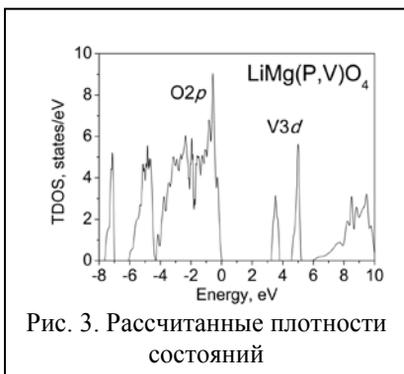


Рис. 3. Рассчитанные плотности состояний

же природу, что и в ортованадатах. Ее источником является перенос заряда с кислородных $2p$ орбиталей на $3d$ орбитали V^{5+} .

В работе проведено сопоставление оптических свойств LiMgPO_4 и LiMgVO_4 . Оказалось, что для LiMgVO_4 также характерна люминесценция, при этом, если сравнивать с твердыми растворами $\text{LiMg}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{VO}_4)_x$, максимум широкой эмиссионной полосы ванадата смещен в красную область. Показано, что LiMgVO_4 является менее эффективной оптической матрицей, чем LiMgPO_4 и проанализированы причины этого различия. Это сделано с использованием результатов квантово-химических расчетов электронной структуры LiMgPO_4 и LiMgVO_4 и твердых растворов между ними. Проведено моделирование спектров поглощения и люминесценции и оценено смещение полос, вызванное дефектами, допированием и т.д.

1. L.El Ammari, B. Elouadi // *Ferroelectrics*. 1990. V.107. P. 253-258.
2. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. Goodenough B // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P. 1188-1194.
3. M. Gai, Z.Chen, Y.Fan, S. Yan, Y.-X. Xie, J. Wang, Y.-G. Zhang. *Radiation Measurements*, // 2015. V. 78. P. 48-54.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ СЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ HgS ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРОВ РТУТИ

А.Е. Бездетнова¹, Ю.Г. Шашмурин¹, А.В. Кочнев¹, В.Ф. Марков^{1,2},
Л. Н. Маскаева^{1,2}, А.Б. Подмогов¹

¹ Кафедра физической и коллоидной химии, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина ул. Мира, 19, Екатеринбург, 62000

² Кафедра химии и процессов горения, Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620022

Обеспечение тщательного контроля окружающей среды является необходимым условием сохранения здоровья и безопасности.

Одними из наиболее опасных, ядовитых выбросов являются пары ртути, имеющие чрезвычайно низкие значения ПДК в воздухе. Считается, что в крупной городской поликлинике в год бьется до 1000 ртутных термометров. Используемые на практике газоанализаторы для определения содержания ртутных паров сложны и характеризуются относительной длительностью процесса анализа. Необходимы быстродействующие, простые в эксплуатации, доступные приборы, обеспечивающие своевременный контроль воздушной среды.

Одними из перспективных являются газоанализаторы с полупроводниковыми адсорбционно-чувствительными

элементами (АЧЭ), действие которых основано на изменении их проводимости при адсорбции газов и паров. [1, 2]. Учитывая халькофильные свойства ртути, в качестве подобных химических сенсоров могут выступать полупроводниковые пленочные датчики на основе халькогенидов металлов.

Нами исследованы сенсорные свойства гидрхимически осажденных пленок сульфида и селенида ртути к содержанию



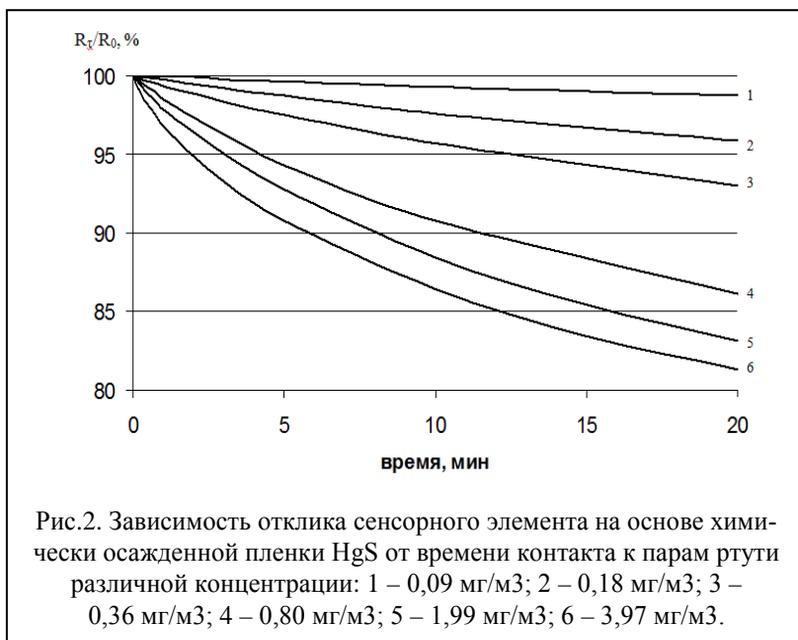
Рис.1. Электронное микроизображение пленки HgS, отличающейся высоким откликом к парам ртути в воздушной среде. Кратность увеличения 10000

ее паров в воздухе и возможности создания на их основе химических сенсоров.

Для достижения поставленной цели в работе были разработаны рецептуры реакционных смесей гидрохимического осаждения пленок HgS и HgSe на ситалле с использованием в качестве халькогенизаторов тио- и селенокарбамид по методике [3, 4], изучена их морфология и сенсорные свойства. Толщины полученных пленок составляли от 0.3 до 0.6 мкм. Наибольший отклик из всех исследованных образцов наблюдался для пленок сульфида ртути. Определяющее влияние на морфологию и функциональные свойства тонкопленочных слоев имели условия их осаждения.

На рисунке 1 приведено электронно-микроскопическое изображение пленки HgS, характеризующейся относительно высокими значениями отклика. В отличие от малочувствительных к парам ртути слоев синтезированная пленка имеет более высокую сплошность и мелкозернистую структуру с размерами кристаллитов 5 – 10 нм. Это указывает на ее высокую удельную поверхность и сорбционную активность.

На рисунке 2 представлена зависимость отклика сенсорного элемента 5×5 мм на основе пленки HgS от времени ее контакта с парами ртути различной концентрации в диапазоне от 0,09 до 3,97 мг/м³. Из приведенных на рисунке кинетических кривых видно, что в указанном концентрационном диапазоне относительное омическое сопротивление сенсорного элемента снижается до 20 %. Адсорбционное равновесие на поверхности пленки устанавливается по истечении 20 минут. В то же время полученные данные позволяют сделать вывод, что при содержании паров ртути в воздухе 0,09 мг/м³ уже через 2 минуты фиксируется устойчивый отклик сенсорного элемента, что обеспечивает возможность создания на его основе порогового датчика. Установлено также, что изготовленные сенсорные элементы отличаются многократным характером использования. В качестве способов регенерации может быть использованы кратковременный нагрев до 80 °С, либо выдержка в воздушной атмосфере в течение 1.5–2.0 часов.



1. Каттрал Р.В. Химические сенсоры/ Р.В. Каттрал. М.: Научный мир, 2000. 145 с.
2. Газочувствительные датчики на основе металлоокисных полупроводников / А.И. Бутурлин [и др.]/// Ж. Зарубежная электронная техника. 1983. № 10. С. 3-37.
3. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Особенности зародышеобразования и механизм роста пленок сульфидов металлов при осаждении тиокарбамидом. Изв. АН. Серия химическая. 2014. №7. С.1523-1532.

ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

А.Р. Бекетов

*УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Мира 19,
Екатеринбург, 620002*

Сегодня известны сотни открытых публикаций, патентов по технологии получения и свойства нитрида алюминия, что определяется возможными перспективами для его практического применения. Особое внимание исследователей обращается на изучение метастабильных кубических модификаций AlN, имеющих более высокие электро-теплофизические и механические характеристики, чем для наиболее широкого известного вюрцитного нитрид алюминия. Однако до сих пор остаются нерешенными вопросы получения объемных материалов, содержащих кубические модификации AlN.

Наиболее детально исследовано получение кубических фаз AlN методами тонкопленочных технологий, в том числе при стабилизации иными кубическими структурами, например нитридом титана.

Не останавливаясь на особенностях механизма и кинетики образования тонких пленок кубических модификаций AlN, следует отметить:

– кристаллическая структура подложки оказывает влияние на стабилизацию структуры кубической модификации в пределах нескольких периодов решетки;

– в частности на примере TiN-AlN фазовая устойчивость $Ti_xAl_{1-x}N$ зависит от температуры. Понижение температуры благоприятствует спиноидальному разложению на простые нитридные фазы. Повышение температуры увеличивает вероятность образования вюрцитной фазы [1];

– наибольшая стабильность $Ti_xAl_{1-x}N$ характерна для содержания азота в твердой фазе, соответствующей стехиометрическому соотношению элементов.

Эти результаты, несмотря на их важность, не дают оснований для получения объемных материалов на основе кубических форм AlN с помощью тонкопленочных технологий.

Высокотемпературным карботермическим восстановлением оксида алюминия получены порошкообразные образцы AlN, содержащие кубические модификации на уровне примесей в пределах нескольких процентов.

Полиморфный переход вюрцитной модификации AlN в кубическую наблюдается в процессе механического обжатия при давлениях не ниже 10 ГПа. Однако в рамках стандартных технологий реализации данного метода представляется также маловероятной.

Представленные материалы, свидетельствуют о необходимости дальнейшего теоретического анализа условий устойчивости метастабильных кубических модификаций AlN и поиска новых технологий их получения.

Поэтому на первом этапе выполнено моделирование полной энергии и электронного строения нитридов алюминия и титана показали возможность синтеза в определенных условиях кубической фазы $Al_{1-x}Ti_xN$ при $x \sim 0,03$ [2-3].

Термодинамический анализ подтверждает возможность получения метастабильной кубической фазы AlN в условиях образования зародышей при газофазном синтезе, что подтверждено экспериментально.

1. Tomashik V., Perrot P., Effenberg G., Ilyenko S. Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Landolt-Börnstein database: Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2005. P. 322.
2. V. V. Bannikov, A.R. Beketov, M. V. Baranov, A.A. Elagin, V.S. Kudyakova, R.A. Shishkin, Electronic structure and magnetic properties of doped $Al_{1-x}Ti_xN$ ($x=0.03, 0.25$) compositions based on cubic aluminum nitride from ab initio simulation data, Phys. Solid State. 58 (2016) 924–932.

О ДИМЕРИЗАЦИИ ОКСИДА ДИВОДОРОДА В НАСЫЩЕННОМ ПАРЕ

В.И. Белеванцев¹, А.П. РЫЖИХ^{1,2}

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

²НГПУ, ул. Вилюйская, 28, Новосибирск, 630126

К политермическим данным о равновесиях реакций с участием химических форм широко применимо приближение [1, 2]:

$$\Delta_r G^\circ/T \cong \Delta_r H^\circ/T - \Delta_r S^\circ - \Delta_r C_p^* (\ln(T/T^*) - \Delta T/T), \quad (1)$$

где $\Delta T = T - T^*$, принято $\Delta_r C_p^* \cong \text{const}$, а оценки энтальпии и энтропии реакции отнесены к центру интервала ($1/T^*$). Для равновесия испарения индивидуального вещества:



приводящего к образованию в газе мономера $A_{\text{газ}}$, при интерпретации тензиметрических данных удобно использовать следствие:

$$R \ln P_A \cong \Delta_r S^\circ - \Delta_r H^\circ/T + \Delta_r C_p^* (\ln(T/T^*) - \Delta T/T). \quad (3)$$

Его нетрудно преобразовать и к виду:

$$\ln P_A \cong [-\Delta_r G^\circ/RT^*] + [\Delta_r H^\circ/RT^*] (\Delta T/T) + \Delta_r C_p^* (\ln(T/T^*) - \Delta T/T)/R. \quad (4)$$

Анализ разложения термина $\ln(T/T^*)$ в ряд Тейлора и модели ошибок показал, что в МНК-обработках предпочтительна квадратичная функция:

$$\ln P_A \cong a + b (\Delta T/T) + c (\Delta T/T)^2, \quad (5)$$

хотя часто адекватна и линейная:

$$\ln P_A \cong a + b (\Delta T/T). \quad (6)$$

Замена *обратной температуры*, обычно используемой для зависимостей $\ln P_A = f(1/T)$, на величину $(\Delta T/T)$ повышает информативность анализа и параметров регрессии, и их содержательных эквивалентов [1, 2]. Отметим, что при больших величинах $\Delta_r C_p^*$ (т.е. при значимом вкладе третьего слагаемого в (1), (3), (4)) следует использовать квадратичную функцию (5) вместо линейной (6). Более того, при значимом изменении $\Delta_r C_p^*$ от T вообще нельзя использовать данный подход. В таких случаях можно, например, опираться на уравнение Клапейрона-Клаузиуса для оценки $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$.

В данной работе с опорой на прецизионную информацию о системе вода – насыщенный пар [3] рассмотрена связь следствий из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, с дополнением к ним, которое дает уравнение Вант-Гоффа (идея об *универсальном поведении вещества в рассеянном состоянии*), лежащее в основе методик (3-6). Затем проанализированы данные на отрезке (0.01–200°C) P, T -линии сосуществования двух фаз ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$). В итоге получено подтверждение гипотезы об образова-

нии димеров в насыщенном паре воды и представлена методика анализа P, T, V -данных о равновесиях такого класса.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых реакций [4] в моновариантных однокомпонентных системах можно представить в виде:

$$(dP/dT)_{\text{соч}} = \Delta_r H^*/(T \cdot \Delta_r V). \quad (7)$$

Эквивалентом к (7) является форма:

$$(d \ln P / d \ln T)_{\text{соч}} \cdot (P \cdot \Delta_r V) = T \Delta_r S^* = \Delta_r H^*, \quad (8)$$

позволяющая оптимизировать планирование и поиск искомого решения на основе идеи о масштабированиях, совмещенных с центрированиями [1, 2]. Для перехода от P, T -данных на линии сосуществования двух фаз к характеристикам $\Delta_r H^*, \Delta_r S^*, \Delta_r C_P^*$ дополнительно нужна и функция $\Delta_r V$ на этой траектории. Идея реализована на основе МНК-аппроксимаций массива P, T -данных в терминах полиномов $\ln P_{\text{исх}} \cong \Phi(X)$, где X – это $\ln(T/T^*)$. В нашем случае адекватным оказался кубический полином при $T^* = 373.15$ К, что видно по массиву невязок ($\Delta \ln P = \ln P_{\text{исх}} - \ln P_{\text{расч}}$). Этот вариант дал следующую связь:

$$(d \ln P / d \ln T)_{\text{соч}} \sim d \ln P / d X = 13.31939 - 17.18166 \cdot X + 11.88606 \cdot X^2. \quad (9)$$

Здесь под знаком «ln» стоят безразмерные отношения $P_{\text{исх}}(\text{атм}) / P_{\text{ст}}(\text{атм})$, где принято $P_{\text{ст}} = 1$ атм.

Полученные на основе (8) (с результатами в форме (9)) оценки $\Delta_r H^*_{\text{расч}}$ и $\Delta_r S^*_{\text{расч}}$ сравнены со справочными, как эталонными. Наша методика (8, 9) оказалась вполне адекватной, поскольку отклонения результатов ее применения от эталонных не вышли за пределы 0.17%.

Массивы оценок ($\Delta_r H^*_{\text{расч}}, \Delta_r S^*_{\text{расч}}$) двух взаимосвязанных характеристик данного равновесия позволяют осуществить их полиномиальные аппроксимации. Для $\Delta_r H^*$ адекватной оказалась кубическая (модули отклонений не превысили 0.1%):

$$\Delta_r H^* \cong 61,7687 - 0,09733 \cdot T + 1,94974 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 2,29928 \cdot 10^{-7} \cdot T^3. \quad (10)$$

Ей можно соотнести первую производную:

$$d \Delta_r H^* / d T \Big|_{\text{соч}} \sim -0,09733 + 3,89948 \cdot 10^{-4} \cdot T - 6,89784 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \quad (11)$$

Для первой *полной производной* по T от $\Delta_r H^*$ полезны эквиваленты:

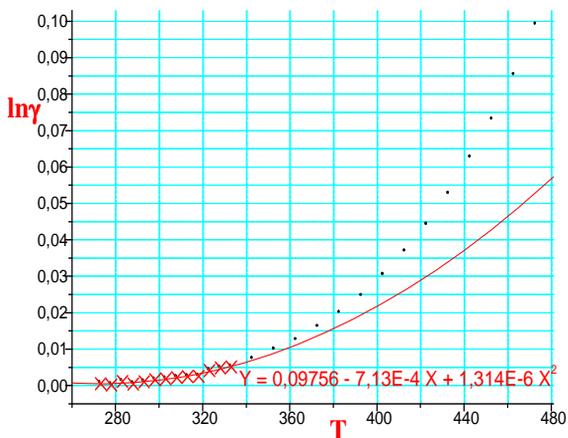
$$d \Delta_r H^* / d T \Big|_{\text{соч}} = \Delta_r C_P^* + (\Delta_r h_T + \Delta_r V) d P / d T \Big|_{\text{соч}} = \Delta_r C_P^* + [(\partial \Delta_r S^* / \partial \ln P)_T + \Delta_r V / T] d \ln P / d \ln T \Big|_{\text{соч}}. \quad (12)$$

Здесь, помимо характеристик $\Delta_r H^*, \Delta_r S^*, \Delta_r V$, мы видим еще две:

$$\Delta_r C_P^* = (\partial \Delta_r H^* / \partial T)_P = T(\partial \Delta_r S^* / \partial T)_P = (\partial \Delta_r S^* / \partial \ln T)_P, \quad \Delta_r h_T = T(\partial \Delta_r S^* / \partial P)_T. \quad (13)$$

Вторая ($\Delta_r h_T = h_{T \text{ газ}} - h_{T \text{ ж}}$) – это разность «скрытых теплот давления» [5]. Итак, эквивалентности (12) открывают перспективу расширения информативности нашей методики (со стартом от $\ln P = \Phi(\ln T_{\text{соч}})$) еще на две термодинамические характеристики таких процессов.

При детализации состояния компонента в газовой фазе самой простой является модель идеального газа. Ее можно использовать и в нашем случае для H_2O без заметного огрубления результатов (учитывая невысокие P). Для идеального газа слагаемые в квадратных скобках выражения (12) равны $-R$ и R и взаимно гасятся, превращая его в известное равенство $d\Delta_r H^*/dT|_{\text{ид}} \equiv \Delta_r C_P^*$. В нашем случае различия $d\Delta_r H^*/dT$ и $\Delta_r C_P^*$ составляют 1-5% на начальном отрезке, доходя до 10% к 60°C , а далее они уже еще более выражены (до 60% к 200°C). Такие отличия (нескомпенсированность $\Delta_r H_T$ и $\Delta_r V$) обусловлены изменчивостью эффектов среды в газе, увеличивающейся с давлением (концентрацией) и состояния H_2O в жидкости. Суммарный эффект среды в газе можно выразить в форме логарифма коэффициента активности $\ln\gamma = \ln(CRT/P)$ (для



идеального газа $\ln(CRT/P) = 0$).

В нашем случае $\ln\gamma$ не превышает 0.005 на первом отрезке (до 60°C и 0.2 атм).

Наблюдаемое превышение значений $\ln\gamma$ (рис.) над рассчитанными по полиному (по интервалу $0.01-60^\circ\text{C}$) свидетельствует о

наличии и увеличении доли другой химической формы в газе (при гипотезе о постоянстве эффекта среды от мономера H_2O). Если принять, что в газе образуется димер (на основе спектроскопических данных о парах воды), то его долю к концу интервала (200°C) можно оценить в 5%.

1. Белеванцев В.И., Малкова В.И., Рьжих А.П. // ЖФХ. 2010. Т.72, №1. С.144–146.
2. Belevantsev V.I., Ryzhikh A.P., Zherikova K.V., Morozova N.B. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 1851–1856.
3. Moscow Power Engineering Institute: Mathcad Calculation Server. http://twt.mpei.ac.ru/MCS/Worksheets/PhyRefBook/13_2.xmcd
4. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М., 1971. 295 с.
5. Путилов К.А. Термодинамика. Изд-во «Наука», 1971. 375 с.

СТРУКТУРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.А. Беленков, В.А. Грешняков

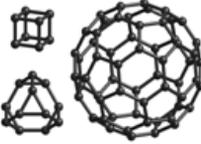
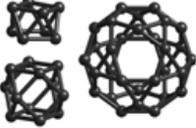
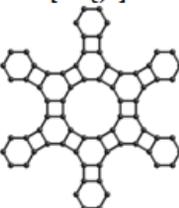
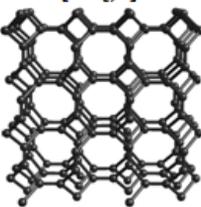
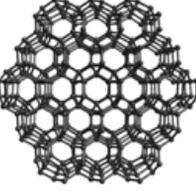
ЧГУ, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001

Разнообразие структур углеродных соединений обусловлено возможностью нахождения атомов углерода в различных гибридизированных состояниях. Классификационная схема углеродных фаз и наноструктур предложенная в работах [1, 2], позволяет не только описать структуру уже известных углеродных фаз и наноструктур, но и предсказывать структуру новых соединений [3-7]. Все углеродные соединения можно разделить на соединения, структура которых формируется на основе одного типа химических связей – ковалентного, металлического или ван-дер-ваальсового, и соединения со смешанным типом связей.

Углеродные фазы и наноструктуры с ковалентным типом химических связей отличаются, во-первых, числом ковалентных связей, образуемых отдельным атомом, во-вторых, размерностью образуемой кристаллической структуры (кристаллографической размерностью, обозначаемой как nD_c) и размерностью атомной структуры (обозначаемой как mD_a). Под кристаллографической размерностью nD_c понимается количество ($n = 0, 1, 2, 3$) кристаллографических осей, вдоль которых структура обладает трансляционной симметрией. Под размерностью атомной структуры mD_a подразумевается количество декартовых осей координат, требуемых для описания относительного расположения атомов в фазе или наноструктуре. С точки зрения числа образуемых ковалентных связей все углеродные фазы и наноструктуры можно разделить на два подтипа: к первому подтипу относятся структуры, в которых все атомы образуют одинаковое число ковалентных связей с соседними атомами, ко второму подтипу относятся гибридные структуры, в которых атомы ковалентно связаны с различным количеством соседних атомов (от 2 до 4).

Фазы и наноструктуры первого подтипа можно разделить на структуры, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, и структуры из атомов в кристаллографически не эквивалентных состояниях. Соединений из атомов в кристаллографически эквивалентных позициях должно быть конечным, и все их можно теоретически описать.

Таблица 1. Структурные группы углеродных соединений с ковалентным типом химических связей

<p>$[0D_c,0]$ отдельный атом</p>	<p>$[0D_c,1]$</p>  <p>пара атомов</p>	<p>$[0D_c,2]$</p>  <p>нанокольца</p>	<p>$[0D_c,3]$</p>  <p>фуллереноподобные кластеры</p>	<p>$[0D_c,4]$</p>  <p>каркасные кластеры</p>
<p>$[1D_c,2]$</p>  <p>цепочки, спирали</p>		<p>$[1D_c,3]$</p>  <p>нанотрубки, ленты</p>	<p>$[2D_c,3]$</p>  <p>графеновые слои</p>	<p>$[1D_c,4]$</p>  <p>нанотрубки, ленты</p>
		<p>$[2D_c,4]$</p>  <p>слои</p>		
		<p>$[3D_c,3]$</p>  <p>3D-графиты</p>	<p>$[3D_c,4]$</p>  <p>алмазоподобные фазы</p>	

Углеродные соединения с ковалентным типом связей можно разделить на 12 групп с различной комбинацией кристаллографической и атомной размерности (табл. 1). Кристаллографическая размерность возможна – $0D_c$ (квази-нульмерная), $1D_c$ (квази-одномерная), $2D_c$ (квази-двумерная) и $3D_c$ (трехмерная). Атомная размерность определяется параметром N_a изменяющимся в диапазоне от 0 (когда атомы не образуют ковалентных связей) до 4 (атом образует ковалентные связи с четырьмя соседними атомами). Группы углеродных соединений описываются парой символов $[nD_c, m]$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $m = 0, 1, 2, 3, 4$). Например, кубический алмаз относится к группе алмазоподобных структур $[3D_c, 4]$.

Классификационная схема является основой модельного способа получения любых структур. Для получения любой углеродной структуры необходимо взять наноструктуры- или фазы-предшественники, в которых параметр N_a не равен аналогичному параметру искомой структуры. Из выбранных структур предшественников в результате выполнения операций совмещения, сшивки или разрезания можно построить исходную конфигурацию атомных сеток. Искомые фазы и наноструктуры получаются в процессе геометрической оптимизации исходных конфигураций, при которой находят такое относительное расположение атомов, соответствующее минимуму свободной энергии.

Модельный способ получения всевозможных структур углеродных соединений был апробирован на алмазоподобных и карбиноидных фазах и наноструктурах, а также графеновых и графиновых соединениях [3, 4]. В результате удалось теоретически описать и рассчитать структуру и свойства ряда новых ранее неизвестных углеродных соединений. Например, в дополнение к 15 известным алмазоподобным фазам при помощи описанной выше модельной схемы была найдена структура еще 17 новых алмазоподобных фаз [5-7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00030 мол_а).

1. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. P. 1754–1764.
2. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. // New Carbon Materials. 2013. V. 28. P. 273–283.
3. Мавринский В.В., Беленкова Т.Е., Чернов В.М. и др. // Вестник ЧелГУ. 2013. № 23 (316). С. 31–39.
4. Коченгин А.Е., Беленкова Т.Е., Чернов В.М. и др. // Вестник ЧелГУ. 2013. № 23 (316). С. 40–47.
5. Greshnyakov V.A., Belenkov E.A. // J. Exp. Theor. Phys. 2011. V. 113. P. 86–95.
6. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. // J. Exp. Theor. Phys. 2014. V. 119. P. 101–106.
7. Belenkov E.A., Brzhezinskaya M.M., Greshnyakov V.A. // Diamond and Related Materials. 2014. V. 50. P. 9–14.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ГРАФИНОВЫХ СЛОЕВ

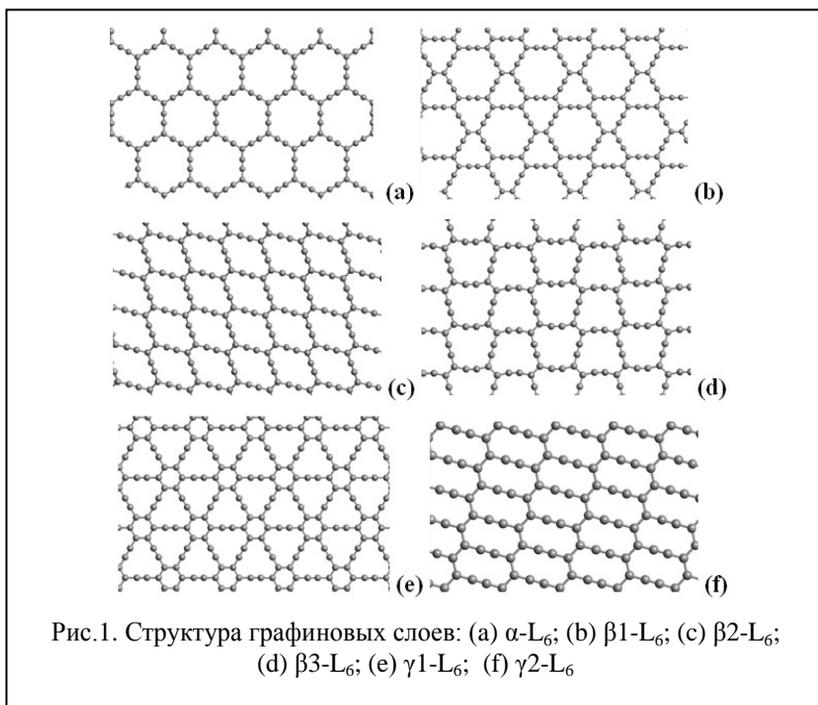
Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов

ЧГУ, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001

Свойства гибридных углеродных соединений могут варьироваться в широком диапазоне за счет изменения соотношения атомов в состоянии с различной гибридизацией электронных орбиталей. Существуют три основных гибридизованных состояния углеродных атомов (sp , sp^2 и sp^3) и четыре класса гибридных соединений ($sp+sp^2$, $sp+sp^3$, sp^2+sp^3 и $sp+sp^2+sp^3$). Особый интерес из различных гибридных углеродных соединений представляют слоистые структуры, состоящие из двух- и трехкоординированных углеродных атомов (состояния sp - и sp^2 -гибридизации), так называемые графиты (*graphyne*) [1]. Теоретически графитовые слои исследуются уже несколько десятков лет, однако экспериментально получить первую из структурных разновидностей графитов – графитин удалось только в 2010 [2]. В наших недавних работах [3, 4] была разработана модельная схема получения графитовых слоев из различных полиморфов графена [5] путем замены углерод-углеродных связей карбиновыми цепочками. Теоретический анализ выполненный при помощи этой схемы для графитовых соединений получающихся из слоев гексагонального графена позволил установить возможность существования семи основных структурных разновидностей таких соединений [3, 4]. В данной работе выполнены *ab initio* расчеты структуры и свойств основных полиморфных разновидностей графитов, получающихся из графитового слоя L_6 .

В качестве исходных структур для расчетов были взяты семь графитовых слоев (α - L_6 , $\beta 1$ - L_6 , $\beta 2$ - L_6 , $\beta 3$ - L_6 , $\gamma 1$ - L_6 , $\gamma 2$ - L_6 , $\gamma 3$ - L_6), получающихся из слоя гексагонального графена (L_6) в результате замены углерод-углеродных связей между sp^2 -гибридизованных атомов на двухатомные карбиновые цепочки. Графитовые слои были подвергнуты геометрической оптимизации методами теории функционала плотности (DFT) в градиентном приближении (GGA) [6]. В результате выполненных расчетов была найдена геометрически оптимизированная структура шести графитовых слоев (α - L_6 , $\beta 1$ - L_6 , $\beta 2$ - L_6 , $\beta 3$ - L_6 , $\gamma 1$ - L_6 , $\gamma 2$ - L_6) изображения которых приведены на рисунке 1. Седьмой графитовый слой $\gamma 3$ - L_6 оказался не устойчивым и в результате оптимизации его структура трансформировалась в структуру гексагонального графена L_6 . В гра-

финовых слоях после оптимизации карбиновые цепочки остаются, как правило, прямыми исключением является графиновый слой β_3-L_6 в котором половина карбиновых цепочек изогнулись (рис.1.d). Элементарные ячейки графиновых слоев содержат от 4 до 18 атомов. В большинстве слоев ($\alpha-L_6$, β_1-L_6 , β_2-L_6 , γ_1-L_6 , γ_2-L_6) атомы находятся в двух кристаллографически эквивалентных состояниях, соответствующих двух- и трехкоординированным (sp и sp^2 гибридирироаанным) атомам. В структуре слоя β_3-L_6 три различных состояния атомов. В результате этого межатомные связи в слоях $\alpha-L_6$ и β_1-L_6 бывают двух различных длин – это связи между $sp-sp$ и $sp-sp^2$ атомами. В слоях β_2-L_6 , β_3-L_6 , γ_1-L_6 и γ_2-L_6 имеются межатомные связи трех типов $sp-sp$, $sp-sp^2$ и sp^2-sp^2 отличающихся длиной. При этом в слое β_3-L_6 связи $sp-sp$ бывают двух различных длин. Различная длина межатомных связей характеризует порядок углерод-углеродных связей, то есть число пар электронов локализованных в межатомных промежутках. Порядки связей в графиновых слоях не принимают целых значений – что свидетельствует о делокализации



ции π электронов и возможности переноса заряда вдоль слоев при приложении разницы потенциалов.

Полная энергия, приходящаяся на один атом в графиновых слоях (E_{total}) изменяется в диапазоне от -156.59 до -156.24 эВ/ат, что выше соответствующего значения для гексагонального графена -157.32 эВ/ат. Значения энергий сублимации графиновых слоев на 10 – 16 % меньше соответствующего значения для слоя гексагонального графена. Максимальная энергия сублимации наблюдается для γ -графенов, минимальная для α -графина.

В результате расчетов плотностей электронных состояний и зонной структуры шести графиновых установлено что ширины запрещенных зон на уровне энергии Ферми для пяти графиновых слоев оказались в диапазоне от 0.28 до 0.65 эВ. Это свидетельствует о том, что эти графиновые слои должны проявлять полупроводниковые свойства. Плотность электронных состояний графенового слоя $\gamma 2-L_6$ на уровне E_F оказалась отличной от нуля – этот слой должен обладать металлической проводимостью.

Таким образом, в результате DFT-GGA расчетов установлена возможность устойчивого существования шести основных полиморфов графина ($\alpha-L_6$, $\beta 1-L_6$, $\beta 2-L_6$, $\beta 3-L_6$, $\gamma 1-L_6$, $\gamma 2-L_6$). Слой $\gamma 3$ -графина оказался неустойчивым и при геометрической оптимизации трансформировался в гексагональный графен. Расчеты зонной структуры и плотности электронных состояний графиновых соединений указывают на то, что изученные слои $\alpha-L_6$, $\beta 1-L_6$, $\beta 2-L_6$, $\beta 3-L_6$, $\gamma 1-L_6$ должны быть узкозонными полупроводниками или проводником в случае $\gamma 2$ -графина.

1. Vaughman R.H., Eckhardt H., Kertesz M. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 6687-6699.
2. Li G., Li Y., Liu H., Guo Y., Lia Y., Zhua D. // Chem. Commun. 2010. V.46. P. 3256–3258.
3. Мавринский В.В., Беленкова Т.Е., Чернов В.М., Беленков Е.А. // Вестник Челябинского государственного университета. 2013. № 23 (316). С. 31-39.
4. Беленков Е.А., Мавринский В.В., Беленкова Т.Е., Чернов В.М. // ЖЭТФ. 2015. Т. 120. № 5. С. 949–961.
5. Коченгин А.Е., Беленкова Т.Е., Чернов В.М., Беленков Е.А. Моделирование трёхмерной структуры кристаллических разновидностей графена // Вестник ЧелГУ. Серия Физика. 2013. Вып. 25 (315). С. 40-47.
6. Koch W. A., Holthausen M.C. Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2nd edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. 293 p.

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$

С.А. Беляков, С.Н. Шкерин

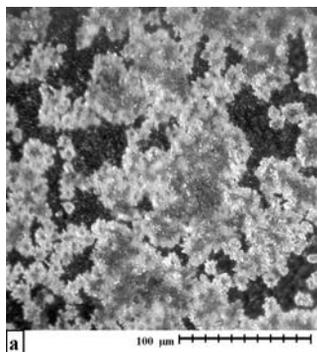
ИБТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

Различные молибдаты и ванадаты щелочноземельных элементов со структурой перовскита привлекают внимание в связи с потенциальной возможностью их использования в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в качестве цельнокерамических анодов со смешанной проводимостью. Они обладают высокой электропроводностью металлического типа, за счёт сильно делокализованных валентных d -электронов молибдена и ванадия. Однако на сегодняшний день их ограниченное использование сопряжено с малой устойчивостью этих материалов при высоких температурах в узком диапазоне парциальных давлений кислорода ($p\text{O}_2$).

Комбинация ванадия и молибдена в В-подрешетке перовскита $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ приводит к повышению фазовой стабильности материала при высоких температурах в восстановительных атмосферах [1, 2]. Кроме того, известна каталитическая активность к реакциям окисления углеводородов в системах V-Mo-O [3].

Поскольку синтез $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ предполагает высокотемпературный отжиг в восстановительной атмосфере, после остужения до комнатной температуры и при перемещении его на воздух, около поверхности резко повышается $p\text{O}_2$ и образуется метастабильное состояние. Известно [1], что материал окисляется выше 400°C на воздухе до $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3+\delta}$ со структурой шеелита, однако, процесс окисления может быть инициирован не только температурным воздействием.

Одним из видов воздействия может быть электромагнитное излучение, например, видимый свет. Взаимодействие металлических проводников с видимым светом определяется наличием в них большого числа слабо связанных с кристаллической решёткой электронов. В этом случае электромагнитная волна экспоненциально затухает в очень тонком



Микрофотография образца $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ после воздействия лазерного луча

поверхностном слое, причем поглощение происходит на электронах проводимости. Постепенно поглощенная электронами энергия передается решетке, однако, в первый момент система свободных электронов обладает гораздо большей энергией по сравнению с системой атомов кристаллической решетки.

Лазерное излучение обладает различными возможностями для инициирования химических реакций. Прохождение химической реакции становится возможным при получении молекулой вещества необходимой активационной энергии, которая определяется количеством валентных электронов атомов. При использовании лазерного излучения становится возможным инициирование химических процессов в нужном направлении, при воздействии на материал излучением с определенной длиной волны, соответствующей селективному поглощению какой-либо молекулы, участвующей в реакции.

В данной работе исследована поверхность $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3,8}$ до и после воздействия лазерного излучения. Показано, что воздействие лазерного луча приводит к окислительной фотореакции на поверхности материала, причём, реакция происходит селективно под лучом зеленого ($\lambda = 532$ нм) лазера.

Энергодисперсионным анализом поверхности $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3,8}$ после высокотемпературных отжигов в восстановительной атмосфере выявлено характерное для молибдатов частичное разложение с выделением фазы оксида молибдена. Однако, в отличие от чистого молибдата кальция, разложение $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3,8}$ происходит гораздо менее интенсивно и не наблюдается в объёме образца, а проявляется лишь на его поверхности.

Исследования поверхности $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3,8}$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что поверхность зерен материала обогащена кальцием и кислородом, что можно связать с сегрегацией кальция [4] к поверхности зерен материала.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

1. Aguadero A., de la Calle C., Alonso J. A. etc. // J. Power Sources. 2009. V. 192. P. 78–83.
2. Karen P., Moodenbaugh A. R., Goldberger J. etc. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 2120–2125.
3. Bielanski A., Najbar M. // Appl. Catal. A. 1997. V. 157. P. 223–261.
4. W. Lee, J. W. Han, Y. Chen, etc. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135, Is. 21. P. 7909–7925.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ТИТАНОМ В $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С.А. Беляков, С.Н. Шкерин, А.В. Кузьмин

ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются эффективными устройствами для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую. Для обширного применения ТОТЭ необходимо решить два основных класса задач: увеличить их долгосрочную стабильность, снизив рабочие температуры, и уменьшить стоимость. Решение обеих задач требует разработки новых материалов.

В последнее время, перспективным считается понижение рабочих температур ТОТЭ с использованием электролитического материала на основе замещенного галлата лантана $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,12}\text{Ga}_{0,82}\text{Mg}_{0,18}\text{O}_{2,85}$ (LSGM) со структурой перовскита [1], имеющего высокую кислород-ионную проводимость в диапазоне температур 600 – 800 °С. Однако, на сегодняшний день, существует проблема с отсутствием приемлемого анодного материала для LSGM, что в первую очередь связано с высокой реакционной способностью замещенного галлата лантана.

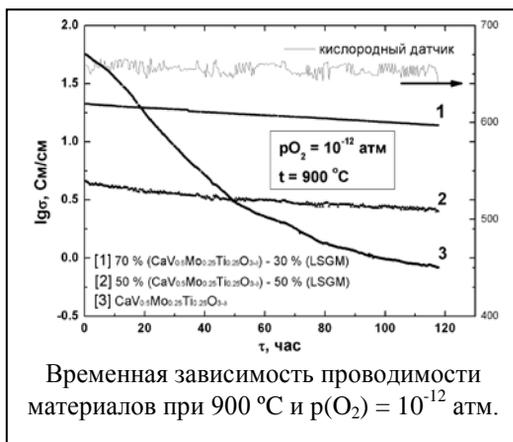
В последнее время, на роль анодного материала активно рассматриваются различные молибдаты со структурой перовскита. За счёт комбинации ванадия и молибдена в $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ удается улучшить устойчивость структуры перовскита, относительно чистого ванадата и молибдата кальция, при высоких температурах и повышенных $p(\text{O}_2)$ [2]. Однако материал остается фазово-неустойчивым при высоких $p(\text{O}_2)$, где наблюдается окисление до $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{3+\delta}$ со структурой шеелита, и пониженных $p(\text{O}_2)$, где существуют случаи восстановления молибдена до металлического состояния.

Структурная стабильность сложных оксидов со структурой перовскита, главным образом связана со стабильностью октаэдров VO_6 . Было обнаружено [3, 4], что добавление Ti в В-позицию молибдатов увеличивает стабильность перовскитной структуры в восстановительной атмосфере. Подобные изменения, вероятно, связаны с сильной энергией связи между титаном и кислородом.

В данной работе было изучено влияние замещения титаном в позицию молибдена в $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ на фазовую устойчивость и электрохимические свойства материала. Исследования показали, что область существования твердого раствора $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита расположена от $x = 0$ до $x = 0,25$. Установлено, что

$\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$ совместим с электролитом на основе LSGM, как химически, так и по коэффициенту линейного термического расширения (КЛТР). Замещение титаном приводит к снижению значений общей проводимости, однако, расширяет диапазон парциальных давлений кислорода фазовой стабильности материала. Кроме того, были изготовлены и изучены композиционные материалы

$\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$ – LSGM с различными массовыми соотношениями. Показано, что в композите с LSGM процесс окисления $\text{CaV}_{0,5}\text{Mo}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$ при $p(\text{O}_2) = 10^{-12}$ существенно замедляется.



Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

1. Ishihara T., Akbay T., Furutani H. etc. // Solid State Ionics. 1998. V. 113–115. P. 593–600.
2. Aguadero A., de la Calle C., Alonso J. A. etc. // J. Power Sources. 2009. V. 192. P. 78–83.
3. Graves C.R., Reddy Sudireddy B., Mogensen M. // ECS Trans. 2010. V. 28, Is. 11. P. 173–192.
4. He B., Wang Z., Zhao L., etc. // Journal of Power Sources. 2013. V. 241. P. 627–633.

НОВЫЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ В СИСТЕМАХ Fe-S и Fe-Ga-S

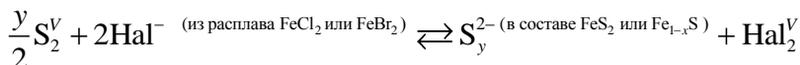
С.С. Березин, А.И. Окушко, А.П.. Спесивцева, А.Ю. Завражнов,

ВГУ, Университетская пл.,1, Воронеж, 394006

Целью настоящей работы являлась разработка метода синтеза сульфидов железа с регулируемым стехиометрическим и фазовым составом, а также – конверсия данных бинарных сульфидов в триарные фазы системы Fe-Ga-S и прежде всего – в фазу FeGa_2S_4 . Такие цели были поставлены с учетом того, что пирит ($\beta\text{-FeS}_2$) является очень перспективным материалом для использования в солнечной энергетике работающих на поглощении в ближней ИК области ($\Delta E_{g \text{ FeS}_2} = 0,95 \text{ эВ}$). Кроме того, было установлено, что пленки этой бинарной фазы удобно использовать в качестве исходного вещества для синтеза триарных сульфидов системы Fe-Ga-S. В последней системе наибольший интерес представляет собой фаза FeGa_2S_4 , которая обладает огромным магнитным сопротивлением. Заметим здесь, что задача управления составом, а следовательно, - и свойствами даже бинарных сульфидов железа (в частности, $\beta\text{-FeS}_2$) оказывается весьма сложной по причине возможности появления в образцах включений посторонних, в том числе, метастабильных фаз. Все это заставляло искать нетрадиционные способы синтеза данных фаз, которые планировали получать как в виде массивных образцов, так и в виде поликристаллических пленочных покрытий.

Для синтеза массивных образцов сульфида железа использовался жидкостный химический транспорт (ЖХТ) в расплаве галогенида железа (II). Механизм жидкостного химического транспорта аналогичен химическому газовому транспорту. Отличие состоит в том, что в случае ЖХТ средой-переносчиком является жидкая фаза. Методика синтеза бинарных сульфидов железа состояла в следующем. Мелко измельченный образец сульфида железа, полученного прямым синтезом из элементов, переносили в кварцевую цилиндрическую лодочку вместе с навеской дигалогенида железа. (Кристаллические безводные галогениды - FeCl_2 или FeBr_2 - синтезировали из карбонильного железа и галогена или галогеноводорода.) Лодочку с веществами помещали в конец кварцевой ампулы, в эту же ампулу вводили также избыток серы. После вакуумирования ампулу размещали в цилиндрической двухзонной печи, так, чтобы конец ампулы с лодочкой оказался на изотермическом участке горячей зоны. При этом противоположный конец ампулы соот-

ветствовал изотермическому участку холодной зоны. Температурой этой зоны определялось давление паров серы (насыщенный пар). В различных экспериментах температуру холодной зоны печи задавали от 360 до 640°C (давление паров серы от 0,25 до 9,4 атм). Горячую зону, где располагалась лодочка с сульфидом железа и галогенидом, на начальном этапе эксперимента нагревали до 690°C. При этих условиях систему выдерживали в течение 20 ч, после чего температуру постепенно опускали до 660°C. Было показано, что в этих условиях происходит транспортная реакция в жидкой фазе:

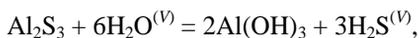


При повышении температуры это равновесие смещается влево (растворение сульфидов железа), при снижении температуры – вправо (кристаллизация сульфида железа). Кристаллизацию сульфидов железа также можно вызывать увеличением давления паров серы.

В результате перекристаллизации сульфидов железа нами были получены хорошо закристаллизованные образцы с линейными размерами около 1 мм. Для отделения этих веществ от дигалогенида, полученный слиток обрабатывали большим количеством воды, а извлеченный таким образом кристаллический порошок отмывали – сначала также водой, затем – этиловым спиртом.

Для таких перекристаллизованных образцов сульфидов FeS_x рассматривается зависимость фазовой принадлежности, свойств и параметров кристаллической решетки сульфидов от условий синтеза.

Для синтеза *пленок* сульфида железа использовали способ, который основывался на взаимодействии при повышенных температурах паров пентакарбонила железа [Fe(CO)₅] с газообразным сероводородом. Для реализации синтеза собирали систему, при работе которой газ-носитель (CO₂ из аппарата Киппа) последовательно барботировался через термостатированную емкость, заполненную водой (происходило насыщение газа парами воды, парциальное давление p_{H₂O} задавалось температурой воды), потом эта газовая смесь проходила через трубку, заполненную порошком Al₂S₃ (это приводило к количественной замене паров воды на сероводород):



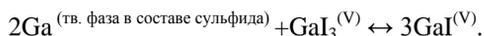
и далее – барботировалась через термостатированную емкость, заполненную жидким пентакарбонилем железа. Температуру карбонила подерживали в разных экспериментах от -35 до -18°C, что определяло ве-

личину $p_{[\text{Fe}(\text{CO})_5]}$ от 0,5 до 2 мм рт ст. Наконец, газовая смесь поступала в цилиндрический проточный реактор (трубку из кварцевого стекла), которая находилась в печи с температурой от 100 до 300°C. Предварительно в этот проточный реактор помещались подложки из полированного плоского кварцевого стекла.

Термическая деструкция и сульфидизация карбонила в указанных условиях приводила к образованию пленок сульфида железа на таких подложках. Эти пленки имели хорошую адгезию к кварцевому стеклу, обладали хорошей отражающей способностью, но оказывались рентгеноаморфными. Для кристаллизации пленок, а также – для задания их фазового и нестехиометрического состава, проводили дополнительный отжиг полученных гетероструктур, который выполняли в закрытой системе в парах серы при температуре 450°C. Это позволяло воспроизводимо получать конвертировать гетероструктуры в покрытия пирита или пирротина (в зависимости от паров серы) без потери адгезии к подложке.

Часть из полученных пленок пирита подвергались дальнейшей конверсии в *триарные* сульфиды железа-галлия, для чего использовался неразрушающий химический газовый транспорт. Суть последнего заключалась в том, что в закрытой системе

“Образец (пленка FeS_2) – Пар транспортного агента (GaI_3) – Шихта ($\text{Ga}_2\text{S}_3+\text{S}$)” пленка сульфида железа насыщалась галлием, который переносился к образцу от шихты за счет газотранспортной химической реакции



В работе рассматривается возможность образования различных триарных фаз системы Fe-Ga-S при проведении неизотермического варианта селективных химических транспортных реакций (СХТР) [1, 2] при различных величинах T_2 (температура зоны, где находится образец) и T_1 (температура шихты).

1. Zavrzhnov A.Yu., Turchen D.N., Naumov A.V., Zlomanov V.P. / Chemical Transport Reactions as a New Variant of the Phase Composition Control // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. 4 (August). P. 330–339.
2. Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Сергеева А.В., Сидей В.И. / Селективный химический транспорт как метод управления составом нестехиометрических сульфидов индия // Неорг. Матер. 2007. Т.43. № 11. С. 1303-1315.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ

С.А. Бибанаева, В.М. Скачков, И.Н. Латош

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

В условиях современных реалий развития химической промышленности, а в частности при производстве пористых материалов-катализаторов, предъявляется ряд особенных требований к свойствам этих материалов. Высокопористые катализаторы должны обеспечивать необходимую механическую прочность, специфические химические свойства, например, они должны обладать химической и термической устойчивостью в условиях реакционных сред [1].

Разработка новых высокопористых материалов идет в разных направлениях. Одно из развивающихся направлений - это керметы. Керметы являются композитным материалом, содержащим один или несколько металлов в комбинации с одной или несколькими керамическими фазами (оксидами, карбидами, нитридами). В работе представлен метод синтеза пористых керметов на основе Al_2O_3/Al из порошкообразного алюминия, легированного малым содержанием бария после гидро-термальной обработки. Образцы получены холодным прессованием с приложением усилия 200кг/см^2 . Определены механические свойства, фазовый состав, удельная поверхность и пористость продуктов.

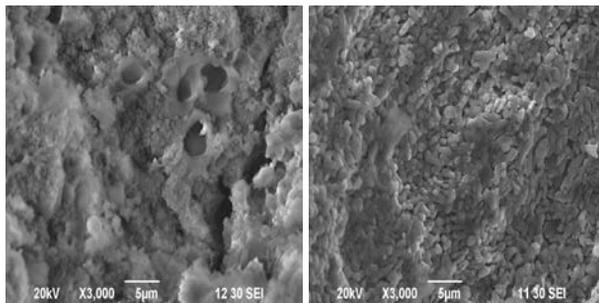


Рис. 1. Микрофотография пористого материала после прокаливания на воздухе при 1500°C . 1-Al ультрадисперсный, 2-Al+1,5% Ва.
Увеличение 3000 раз

1. С.Ф. Тихов, В.Е. Романенков, В.А. Садыков, В.Н. Пармон, А.И. Ратько // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 682–700.

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ БАРИЯ

С.А. Бибанаева, В.М. Скачков, И.Н. Латош

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

Перспективы развития методов синтеза новых материалов определяются их простотой, гибкостью, технологичностью и возможностью использования недорогих и распространенных типов сырья [1,2].

Для изготовления пористых материалов в работе предложено использование порошков сплавов Al+1,3масс.%Ba различной дисперсности после гидротермальной обработки 187,17 м²/г(ф) и 3,18 м²/г(о). Для сравнения был взят порошок Al УДП с удельной поверхностью 34,66 м²/г. Результаты волюмометрического метода определения активного металла показали, что его содержание составляло 0,51%, 98% и 66% соответственно. Содержание фазы гидроксида алюминия также сильно различалось, что подтверждено методом РФА.

Образцы пористых материалов были получены холодным пресованием с приложением усилия 200кг/см². Далее их подвергли обжигу при 1500°С в течение 8 часов. Показатели микротвердости и удельной поверхности исходных образцов и после выдержки при температуре представлены в табл.1.

Табл.1

Удельная поверхность и микротвердость пористых материалов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г		Микротвердость, ед.тв.	
	исх.	1500С°	исх.	1500С°
Al УДП	14,2	1,14	107	55
Al+1,3масс. %Ba(о)	1,3	0,25	71	48
Al+1,3масс. %Ba(ф)	102,4	0,8	45	278

Пористые оксидно-металлические материалы, получаемые из порошков алюминия, могут представлять значительный интерес для изготовления адсорбентов, катализаторов, фильтрующих материалов, носителей для мембран и т.д.

1. С.Ф. Тихов, В.Е. Романенков, В.А. Садыков, В.Н. Пармон, А.И. Ратько//Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 682–700.
2. В.И. Костиков, Агуреев Л.Е. // Нанотехнологии: наука и производство. 2013. №6(27). С. 20-24.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГАП С МЕТАЛЛАМИ

Е.А. Богданова, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов

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

Создание материалов для реконструкции костных тканей - одна из актуальных проблем науки о материалах. Керамика на основе биоактивного гидроксиапатита (ГАП) имеет невысокую прочность. Прочностные характеристики могут быть повышены посредством армирования ГАП дисперсными частицами металлов. Как правило, дисперсно-упрочненные материалы изготавливают по керамической технологии, включающей операцию высокотемпературной термической обработки для спекания порошков. Температура спекания ГАП составляет 1150-1250°C, однако ГАП, полученный осаждением из растворов, частично разлагается с образованием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – трикальцийфосфата (ТКФ) уже при 800°C [1-3]. Присутствие ТКФ в ГАП увеличивает его склонность к биодegradации и способствует медленному росту трещин. Введение инородных материалов в керамику ГАП также может способствовать разложению ГАП с образованием ТКФ и, кроме того, может привести к уменьшению биосовместимости композита [1], что указывает на необходимость исследования особенностей химического взаимодействия ГАП с армирующей добавкой при термической обработке, ее влияние на структуру и свойства материала.

Прочность полученных композиционных материалов оценивали измерением микротвердости (табл.).

Таблица

Исследуемый образец	Микротвердость по Виккерсу (HV), ед. тв.					
	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
10% Zr+ГАП	147±20	119±17	53±14	-	-	-
20% Zr+ГАП	122±18	124±7	54±14	-	-	-
10% Hf+ГАП	142±70	130±30	95±16	128±30	138±31	241±147
20% Hf+ГАП	150±9	148±18	136±59	-	-	-
10% Ni+ГАП	139±10	124±19	60±17	135±33	170±56	172±76
20% Ni+ГАП	169±54	132±32	106±49	73±20	110±49	80±38
10% Si+ГАП	99±20	135±22	86±12	216±81	97±25	114±26
20% Si+ГАП	92±16	148±30	73±15	165±70	75±6	105±83
10% Al+ГАП	95±20	55±18	55±11	84±10	158±49	-
20% Al+ГАП	141±20	54±15	36±5	217±71	114±44	118±79

В результате исследований установлено, что в целом микротвердость поверхности образцов была однородной, введение чистых металлов сказывается отрицательно на прочностные характеристики при отжиге из-за процессов окисления, вплоть до разрушения образцов. Окисление металлов в ГАП подтверждено термографическими исследованиями (*Thermoscan-2; TG-DTA-92 Setaram*, при скорости нагрева 10 К/мин в тонкостенных корундовых и кварцевых тиглях на навесках около 5 мг до 1573К в воздушной среде)

На основании этих и других данных, полученных при изучении взаимосвязи между составом ГАП, способом получения ГАП, микроструктурой и механическими свойствами композитов на его основе, будут подобраны оптимальные технологические параметры создания биоматериалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

1. Баринов С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев – М.: Наука, 2005. – 205 с.
2. Богданова Е.А. Исследование термической устойчивости кремнийзамещенного ГАП / Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов // *Материаловедение*. – 2014. – №10. – С.53-56.
3. Богданова Е.А. Исследование термической устойчивости фторзамещенного ГАП / Е.А. Богданова, Н.А. Сабирзянов // *Материаловедение*. – 2015. – №1. – С. 52-56.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ГАП НА МЕТАЛЛЕ

Е.А. Богданова, В.М. Скачков, А.Г. Широкова, И.Г. Григоров,
Н.А. Сабирзянов

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

Одной из важных эксплуатационных характеристик, обеспечивающих продолжительное функционирование имплантата в организме, является адгезионная прочность покрытия. Материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) применяются не только для заполнения костных дефектов и восстановления костной ткани, но и в качестве материала для покрытия имплантатов из титана несущих механические нагрузки [1]. Фтор- и кремнийзамещенный ГАП могут быть предложены в качестве альтернативного материала покрытия при нанесении на металлическую матрицу для получения биосовместимого пористого материала [2] наряду с чистым ГАП. Для оценки сцепления покрытия, нанесенного на металлическую поверхность, в работе была предложена методика для приблизительной оценки характеристик адгезии покрытия. Прочность сцепления покрытия с подложкой оценивали методом центробежного отрыва (центростремительное ускорение 500 м/с^2).

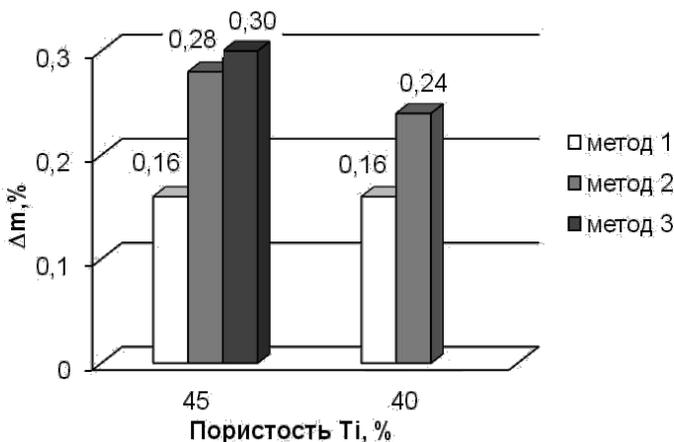


Рис. Убыль массы биоактивного покрытия, нанесенного на пористый титан при ультразвуковом воздействии на образец: метод 1 – вакуумное импрегнирование; метод 2 – вакуумное импрегнирование, дополненное центрифугированием; метод 3 – ультразвуковая пропитка суспензией ГАП

Проведенные исследования подтверждают наименьшую прочность сцепления покрытия с металлическим каркасом в случае компактного титана. Существенная убыль массы, свидетельствующая о разрушении покрытия, происходит уже в начальный момент времени и при незначительных нагрузках – центростремительное ускорение 15 м/с^2 , а дальнейшее увеличение нагрузки до 500 м/с^2 ($F_{\text{центр.}} \sim 200 \cdot 10^{-5} \text{ Н}$) приводит к потере 42% массы покрытия. Отслаивание биоактивного слоя от поверхности компактного титана, объясняется значительными внутренними напряжениями в покрытии вследствие его толщины и низкой механической прочности. Причем, самопроизвольное разрушение и отслаивание микроучастков покрытия происходит даже на этапе его нанесения на компактный титан.

Результаты свидетельствуют о том, что увеличение пористости металлической матрицы позволяет значительно повысить прочностные характеристики покрытия (рис.).

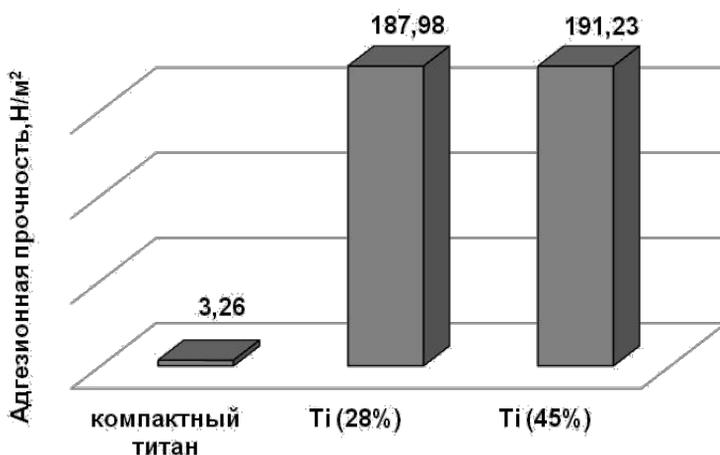


Рис. Адгезионная прочность ГАП-покрытия, нанесенного методом вакуумного импрегнирования на титан различной пористости

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-29-04868).

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. Москва: Наука. 2006. 204 с.
2. Борисов С.В., Богданова Е.А., Григоров И.Г. и др. Патент РФ № 2541174. 2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ НАТРИЯ В СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТАХ $\text{Na}_9\text{Mo}(\text{ЭO}_4)_6$ ($\text{Э}=\text{Al, In, Sc}$)

А.Л. Бузлуков¹, Т.А. Денисова², И.Ю. Арапова¹, Я.В. Бакланова²,
А.А. Савина³, Е.Г. Хайкина³

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

²ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

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

Целью работы является исследование особенностей диффузии ионов Na^+ в сложных молибдатах состава $\text{Na}_9R(\text{MoO}_4)_6$, где $R = \text{Al, Sc, In}$. Показано, что спектры ЯМР ^{23}Na (рис.1) представляют собой суперпозицию по меньшей мере двух линий, соответствующих, очевидно двум типам ионов Na^+ в пяти- (Line-2) и шести-координированном (Line-1) окружении. Изменение спектров с температурой позволяет предполагать, что различные типы позиций “активируются” и вовлекаются в диффузионные процессы при разных температурах.

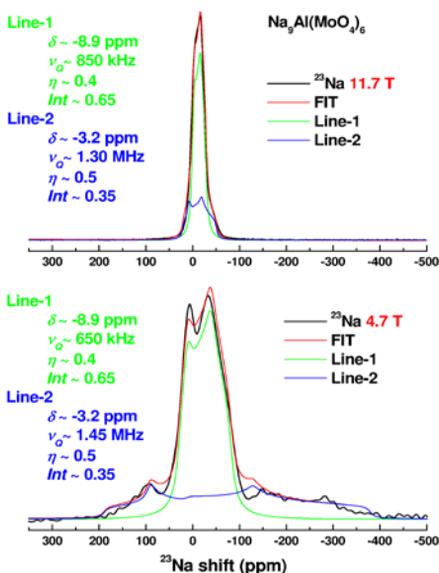


Рис.1. Спектры ЯМР ^{23}Na , записанные в полях 11,7 и 4,7 Т при температуре 300 К, для состава $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$

В сравнении с другими составами характерные температурные изменения спектров для образца $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ наблюдаются при значительно более низких температурах, что свидетельствует о большей ионной подвижности (рис.2).

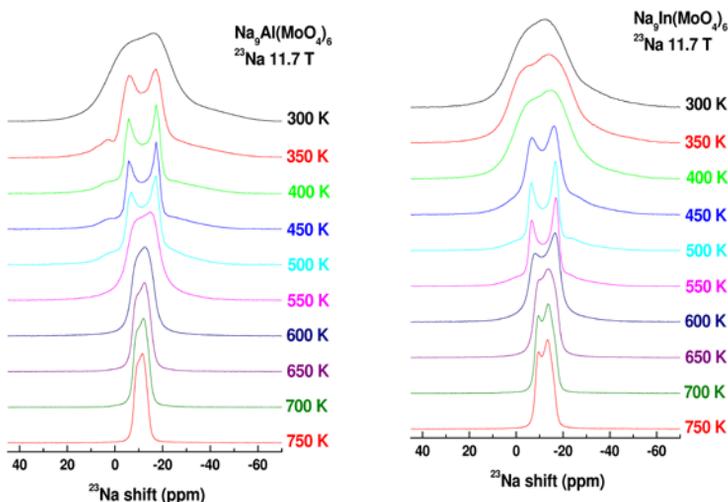


Рис.2. Изменение спектров ЯМР ^{23}Na с температурой для образцов $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ (слева) и $\text{Na}_9\text{In}(\text{MoO}_4)_6$ (справа)

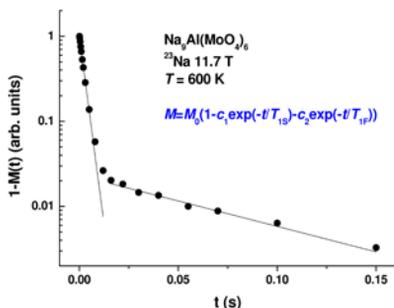


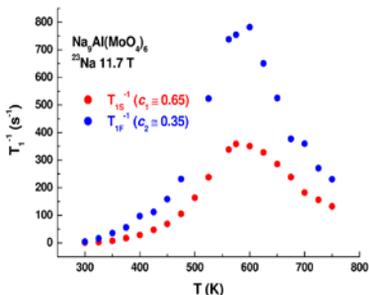
Рис.3. Восстановление ядерной намагниченности образца $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$

Установлено, что для всех образцов восстановление ядерной намагниченности имеет неэкспоненциальный характер. Быстрая и медленная компоненты скорости спин-решеточной релаксации могут быть обусловлены (как и в случае спектральных линий) с пяти- и шести- координированными позициями, соответственно (рис.3).

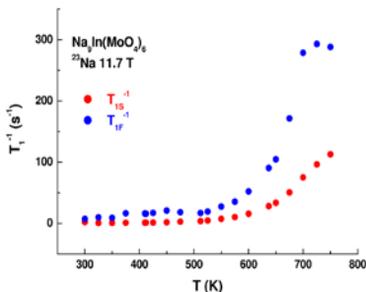
На температурных зависимостях спин-решеточной релаксации, $T_1^{-1}(T)$, (рис.4.) наблюдается характерный максимум, обусловленный диффузионным движением Na^+ . Температура максимума, T_{max} , соответствует условию $\tau_d^{-1} \sim \omega_0$ (в нашем случае $\tau_d^{-1} \sim 10^9 \text{ c}^{-1}$).

Для $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ величина T_{max} существенно ниже, чем в образцах с Sc и In, что свидетельствует о более высокой ионной подвижности. Оценки величины энергии активации для диффузии ионов Na^+ в модели Бломбергера-Парселла-Паунда дают значения $E_a^{\text{NMR}} = 0.8(4)$ эВ для образцов $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Na}_9\text{In}(\text{MoO}_4)_6$; и $E_a^{\text{NMR}} = 0.4(4)$ эВ для системы $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$. Значения E_a^{NMR} совпадают с величинами E_a^{cond} , полученными из анализа данных по электропроводности.

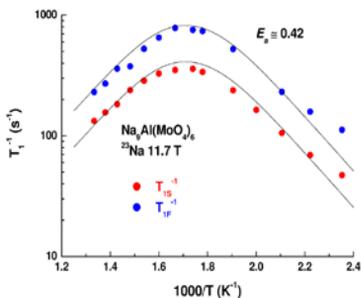
а



б



в



г

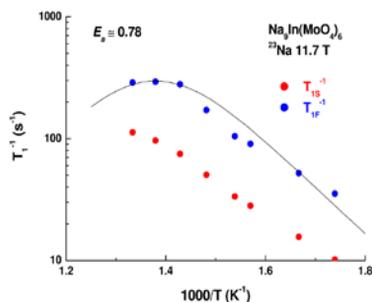


Рис.4. Зависимости спин-решеточной релаксации (T_1^{-1}) от температуры для составов $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ (слева) и $\text{Na}_9\text{In}(\text{MoO}_4)_6$

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00164.

СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{V}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-6}$

В. А. Бутин¹, Н. А. Жук¹, Н. В. Чежина², В. П. Лютоев³, Б. А. Макеев³,
С. С. Шевчук³, А.Н. Низовцев⁴

¹Сыктывкарский государственный университет имени Питирима
Сорокина, Октябрьский проспект 55, Сыктывкар, 167001

²Санкт-Петербургский государственный университет
Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504,

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Первомайская 54,
Сыктывкар, 167000

⁴Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Коммунистическая 28,
Сыктывкар, 167000

Твердые растворы ниобата висмута V_3NbO_7 перспективны в качестве материалов для кислородных сенсоров и кислородпроводящих мембран каталитических реакторов, фотокатализаторов в УФ – и видимой областях спектра [1-3].

Ниобат висмута V_3NbO_7 при 800°C испытывает реконструктивный фазовый переход из кубической фазы в тетрагональную и снова в кубическую при 900°C [4]. Кубический ниобат висмута имеет дефектную флюоритоподобную структуру ($Fm3m$, $a = 0.548$ нм). Катионы висмута (III) и ниобия (V) распределены в одной системе кристаллографических позиций. Атомы ниобия имеют искаженную октаэдрическую координацию, связанные кислородными вершинами ниобий-кислородные октаэдры образуют цепочки или блоки [3-5].

В настоящей работе методами ЭПР и статической магнитной восприимчивости исследовано состояние и характер обменных взаимодействий атомов железа в матрице ниобата висмута V_3NbO_7 кубической модификации.

1. Takahashi T., Iwahara H., Esaka T. // J. Appl. Electrochem. 1977. Vol. 7. No. 4. P. 303.
2. Fung K.Z., Chen J., Virkar A.V.//J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76. No. 10. P. 2403.
3. Struzik M., Liu X., Abrahams I., Krok F., Malys M., Dygas J.R. // Solid State Ionics. 2012. Vol. 218. P. 25.
4. Zhou W., Jefferson D.A., Thomas J.M. // Solid State Chem. 1987. Vol. 70. P. 129.
5. Tang D., Zhou W.// J. Solid State Chem. 1995. Vol. 119. P. 311.

СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ca}_2\text{La}_{7.4-2x}\text{Er}_x\text{Yb}_x\text{Eu}_{0.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ НОВЫХ АПКОНВЕРСИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Васин^{1,4}, М.Г. Зуев¹, И.В. Бакланова¹, Э.Г. Вовкотруб²,
С.В. Заяц³, Л.А. Акашев¹

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

²ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

³ИЭФ УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016

⁴УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Серия твердых растворов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.4-2x}\text{Er}_x\text{Yb}_x\text{Eu}_{0.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$ (1) синтезирована из прекурсоров, полученных цитратно-нитратным методом, прокаленных при температуре 900°C в течение 3ч. Последней стадией термообработки образцов был обжиг продолжительностью 30 ч при температуре 1150°C. Рентгенофазовый анализ, проведённый на рентгеновском спектрофотометре Shimadzu XRD-7000, показал, что кристаллофосфоры (1) являются однофазными и кристаллизуются в гексагональной сингонии с символом пространственной группы $P 6_3/m$, соответствующим структурному типу апатита. Методом ИК-Фурье спектроскопии в области фундаментальных колебаний обнаружены полосы ИК-поглощения (2 плеча с центрами 525 и 590 cm^{-1}), соответствующие колебаниям Q^1 структур (с одним мостиковым кислородом), что свидетельствует о склонности к полимеризации тетраэдров $[\text{GeO}_4]^{4-}$.

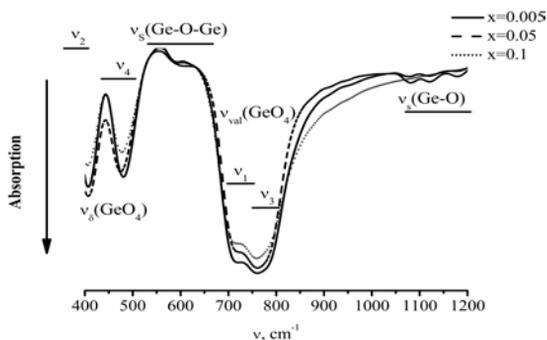


Рис.1. Спектры ИК-поглощения твёрдых растворов
 $\text{Ca}_2\text{La}_{7.4-2x}\text{Er}_x\text{Yb}_x\text{Eu}_{0.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$

Также посредством спектроскопии комбинационного рассеяния света, проведенной с помощью аргонового лазера ($\lambda=514.5$ нм) удалось зарегистрировать интенсивную полосу с пиком 643 см^{-1} , которая как следует из литературных данных [1] может быть связана с колебанием связей Ge–O в полиэдрах $[\text{GeO}_5]$, чье образование обусловлено механизмами зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении Ca^{2+} на La^{3+}

Анализ спектров люминесценции образцов показал наличие процесса кросс-релаксации между ионами Eu^{3+} и Er^{3+} , который приводит к тушению свечения $\text{Eu}(\text{III})$. На Рис.2 представлены зависимости феноменологических параметров Джадда-Офельта Ω_2 и Ω_4 от x для образцов (1). Данные параметры рассчитаны по данным полученным из спектров люминесценции Eu^{3+} и с использованием показателя преломления $n=1.78$, определенного методом эллипсометрии на таблетках диаметром 8 мм, спрессованных под давлением 1.4 ГПа.

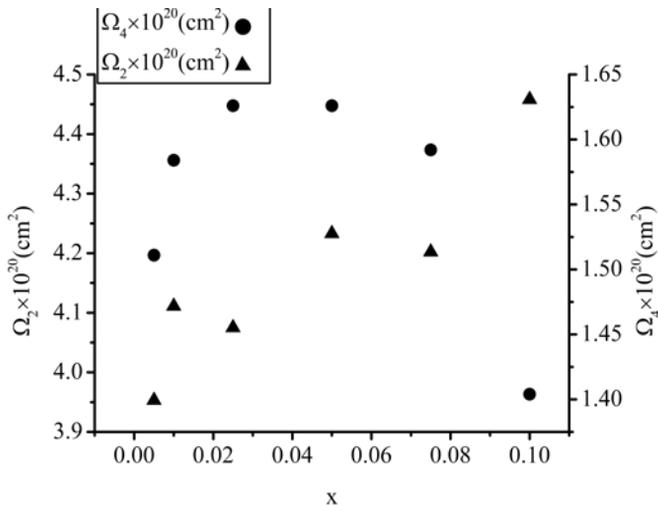


Рис.2. Зависимости параметров Джадда-Офельта от x для кристаллофосфоров $\text{Ca}_2\text{La}_{7.4-2x}\text{Er}_x\text{Yb}_x\text{Eu}_{0.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$

Вероятность магнито-дипольного перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ зависит преимущественно от показателя преломления образца, который для всех индивидуальных соединений, входящ в серию практически не меняется ввиду малых значений x . Вероятности излучательных электродипольных переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$ как следует из Рис.2 в интервале $0.005 < x < 0.05$ увеличиваются, затем вероятность перехода на ${}^7\text{F}_2$ уро-

вень продолжает расти, а на 7F_4 уровень снижается. Интенсивность свечения европия как в красной, так и в оранжевой области уменьшается во всём диапазоне концентраций. Сопоставляя указанные факты можно сделать вывод, что процесс тушения эмиссии Eu^{3+} не обусловлен мультифонной релаксацией при взаимодействии активатора с матрицей. Концентрация трёхвалентного европия не изменяется, т.е. концентрационного тушения при мультиполь-мультипольном взаимодействии ионов Eu^{3+} также не наблюдается. Единственный возможный механизм потери интенсивности свечения на $\text{Eu}(\text{III})$ -перенос энергии от Eu^{3+} к Er^{3+} , который по правилу Декстера может происходить через переходы

1. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6 = {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$
2. ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_{1,2} = {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$
3. ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3 = {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2F_{3/2}$

В частности, механизм 1. реализуется в случае апконверсии ИК-излучения лазера с длиной волны (980 нм) и приводит к возрастанию интенсивности линии, соответствующей переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (Рис.3). Излучение с данной длиной волны обладает наибольшей проникающей способностью в ткани человеческого организма и может быть использовано в лазерах применяемых в компьютерной томографии.

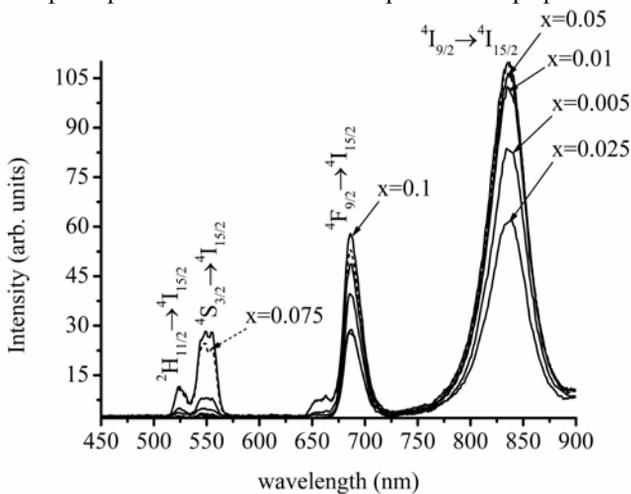


Рис.3. Спектры апконверсии образцов $\text{Ca}_2\text{La}_{7.4-2x}\text{Er}_x\text{Yb}_x\text{Eu}_{0.6}\text{Ge}_6\text{O}_{26-\delta}$

1. A. Orera, M. L. Sanjuan, E. Kendrick, V. M. Orera, P. R. Slater // Raman spectroscopy studies of apatite-type ion conductors: correlation with interstitial oxide ion location and conduction / J. Mater. Chem. 2010. Vol. 20. P. 2170-2175.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ОСМИЯ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э.Г. Вовкотруб, А.Б. Салюлев

ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

Для совершенствования технологии извлечения платиновых металлов из первичного и вторичного сырья необходимо расширение сведений о свойствах и условиях образования их галогенокомплексных соединений.

Нами с привлечением прямого структурочувствительного метода – микроспектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследовано образование гексахлороосматов(IV) щелочноземельных металлов при высокотемпературном хлорировании осмия.

При высоких температурах OsCl_4 и его комплексные соединения диссоциируют с отщеплением Cl_2 [1, 2], поэтому хлорирование порошкообразного осмия (чистотой свыше 99,9 %) проводили в запаянных кварцевых ампулах под давлением газообразного хлора 8–10 атм. Для полного хлорирования примесей оксидов на поверхности металлических частиц в ампулы добавляли небольшие порции тетрахлорида углерода марки ОСЧ. Процесс продолжали 6–8 часов в среде расплавленных BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 квалификации ХЧ или ОСЧ, а также PbCl_2 (ЧДА) при температурах, превышающих на 20–30 °С точки плавления дихлоридов. При этом отделение ампул с солями и осмием находилось в электропечи, а жидкий хлор в другом отделении – при 25–35 °С. Затем расплавы охлаждали, а полученные солевые плавы по 10–12 часов обрабатывали газообразным Cl_2 ($P = 8\text{--}10$ атм) при более низкой температуре (~300 °С).

Образцы солевых плавов, имеющих темно красную или вишнёвую окраску, исследовали непосредственно через стенки запаянных реакционных ампул с жидким хлором или стеклянных микрокувет под микроскопом марки “Leica DMLM” спектрометра “Renishaw U1000”, Великобритания, оборудованного notch-фильтром и CCD камерой (ионизированные Ag и He-Ne лазеры с $\lambda=514,5$ и 633 нм, соответственно, мощностью до 25 и 17 мВт, объективы микроскопа $\times 20$, $\times 50$). Спектры имели более высокую интенсивность при использовании лазера с длиной волны $\lambda=633$ нм.

В спектрах КРС полученных плавов зафиксированы интенсивные характеристические полосы $\nu_1(A_{1g})$ и $\nu_5(F_{2g})$ октаэдрической группировки $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ с частотами 345–353 и 174–179 см^{-1} . Полоса $\nu_2(E_g)$ (также как у исследованных ранее гексахлороосматов (IV) щелочных металлов) имеет очень низкую интенсивность и в спектрах практически не проявляется.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что при хлорировании металлического осмия при повышенных температурах и давлениях хлора могут образовываться гексахлороосматы (IV) щелочноземельных металлов. Соединения $\text{Sr}[\text{OsCl}_6]$, $\text{Ca}[\text{OsCl}_6]$ и $\text{Mg}[\text{OsCl}_6]$ являются новыми. Интересно отметить, что при тех же условиях гипотетическое соединение $\text{Pb}[\text{OsCl}_6]$ не образуется.

Спектроскопические характеристики всех хлорокомплексных соединений осмия (IV) систематизированы.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

1. Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г. и др. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. Мн.: Университетское, 1990. 279 с.
2. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины: Пер. с англ. М.: Мир. 1978. 366 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРЕПАРАТОВ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

И.А. Ворсина, Т.Ф. Григорьева, С.В. Восмериков,
Е.Т. Девяткина, Н.З. Ляхов

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

Биологически важная янтарная кислота, участвуя в процессе деградации глюкозы по циклу Кребса в живом организме, играет огромную роль в обмене веществ животных и растений. Окисляясь на несколько порядков быстрее и давая во столько же раз больше энергии по сравнению с остальными кислотами, янтарная кислота быстро расходуется. Сегодня пища не всегда восполняет недостаток янтарной кислоты, поэтому, вводимая извне в виде биологически активной пищевой добавки, янтарная кислота может быть мощным регулятором защитных сил организма и существенно улучшать его энергетический обмен. В связи с этим понятно появление различных препаратов янтарной кислоты. Однако существующие препараты кислоты противопоказаны больным язвенной болезнью желудка и двенадцатиперстной кишки, кроме того, они неблагоприятно влияют на зубную эмаль. Отрицательного действия янтарной кислоты можно избежать в случае использования соли кислоты с различными катионами. Цель работы – получение и исследование механокомпозитов янтарной кислоты со слоистыми силикатами типов 2:1 и 1:1.

Тальк + янтарная кислота. После активации смеси талька с двухосновной янтарной кислотой (мол. отн. = 1:1) в течение 3 мин в ИКС смеси практически исчезают полосы поглощения ν ОН-групп талька и

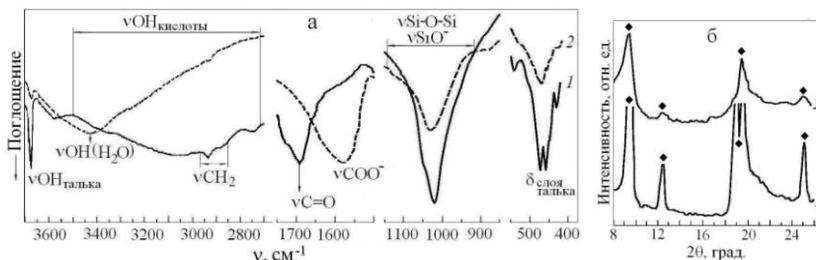


Рис. 1. ИК спектры (а) и дифрактограммы (б) смеси тальк + янтарная кислота: исходной (1) и МА в течение 3 мин (2). ♦ - тальк

кислоты, а также полоса $\nu\text{C}=\text{O}$ кислоты (1690 см^{-1}). Появляются полосы карбоксилат-иона янтарной кислоты ν_{as} , 1590 см^{-1} , ν_{s} , 1440 см^{-1} и молекулярной воды $\nu\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$, $\sim 3430\text{ см}^{-1}$ (Рис. 1а, кривая 2). Одновременно наблюдается изменение параметров полос талька νSiO_4^- , а также полосы δ кремнекислородного слоя. Эти данные свидетельствуют о разрушении решетки талька, образовании на поверхности его частиц активных центров основного и кислотного характера, формировании механокомпозита за счет механохимической реакции нейтрализации основных центров силиката протонами кислоты. В ней участвуют не только основные $\text{Mg}-\text{OH}$, но и слабокислые $\text{Si}-\text{OH}$ группы талька. Образование молекулярной воды и диссоциация кислоты создают необходимые условия для участия $\text{Si}-\text{OH}$ групп талька в данной реакции.

На дифрактограмме композита (Рис. 1б) рефлексы янтарной кислоты отсутствуют, а талька – значительно уширены и смещены, но не более чем на 4% относительно положения в исходном тальке. Полученные данные позволяют предположить, что в ходе МА образуется механокомпозит, который «наследует» тип кристаллической структуры талька.

Каолинит + янтарная кислота. В ИКС смеси янтарной кислоты с каолинитом (мол. отн. = 1:1), активированной 7 мин, так же, как и в случае смеси кислоты с тальком (Рис. 2а, 1а), наблюдается резкое уменьшение интенсивности полос $\nu\text{C}=\text{O}$ кислоты, νOH каолинита и кислоты, изменение параметров полос νSiO_4^- каолинита, появление νOH молекулярной воды. Соответствующие изменения наблюдаются и на дифрактограммах смеси в процессе МА. Полученные данные позво-

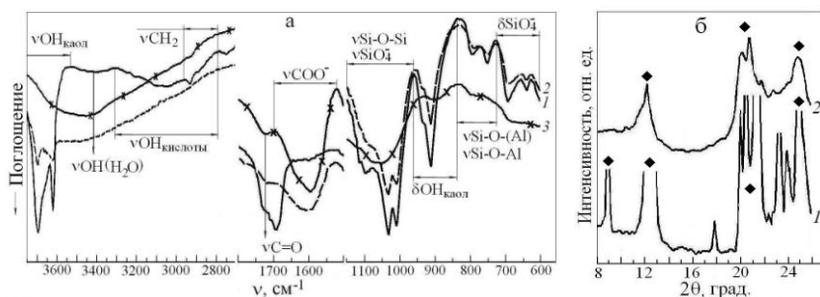


Рис. 2. ИК спектры (а) и дифрактограммы (б) смеси каолинит + янтарная кислота: исходной (1) и МА в течение 3 мин (2) и 7 мин (3). ◆ - каолинит

ляют, как и для смеси кислоты с тальком, констатировать механохимическое взаимодействие в системе с образованием механокомпозита каолинит/кислота. Отсутствие полос νOH каолинита и деформация полос ν , δ (SiO_4^-) позволяют предположить, что в процессе МА смеси каолинит + кислота происходит механохимическая реакция нейтрализации основных центров силиката не только протонами кислоты, но и кислотными центрами самого силиката.

Различие в механохимическом взаимодействии каолинита и талька с янтарной кислотой связано не только с различием свойств катионов в октаэдрических сетках, но и с различием их структур. Каолинит принадлежит к диоктаэдрическим силикатам типа 1:1 и имеет четыре сорта OH -групп. В отличие от талька и пиррофиллита, и Al-OH , и Si-OH группы каолинита располагаются не только на боковых, но и на базальных (001) гранях. Гидроксильные группы базальных граней – типичные ол-группы и полностью лишены свойств оснований.

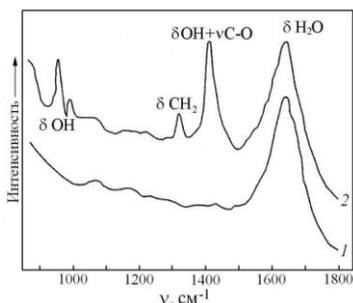


Рис. 3. Спектры КР растворов соляной кислоты (рН 1-2) до (1) и после добавления композита кислоты (2)

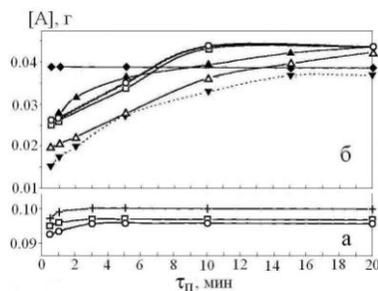


Рис. 4. Кривые зависимости $[A]=f(\tau_{\text{ма}}; \tau_{\text{п}})$. $\tau_{\text{ма}}$, мин: \blacklozenge - 0.5, \square - 1, \blacktriangledown - 3, Δ - 5, \blacktriangle - 7, \circ - 9, $+$ - «Янтарь-антистокс». $[A]$ – содержание кислоты в композите; $\tau_{\text{п}}$ – время перемешивания, мин.

Анионы янтарной кислоты, химически связанные с ионами металла, легко отщепляются в водных растворах HCl с кислотностью, близкой к кислотности среды желудка человека. В СКР имеются характеристические полосы кислоты (Рис. 3).

Переход анионов кислоты в раствор для композитов на основе талька происходит в течение $\tau_{\text{п}} \leq 1$ мин; для каолинита процесс замедляется: $\tau_{\text{п}} \geq 20$ мин (Рис. 4). Установленные закономерности растворимости композитов янтарной кислоты на основе талька и каолинита обусловлены силой связи ее анионов с носителем.

КОМПОЗИТЫ УПТФЭ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ

И.А. Ворсина, Т.Ф. Григорьева, Е.Т. Девяткина, Т.А. Удалова,
С.В. Восмериков, Н.З. Ляхов

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

Ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ), как все политетрафторполимеры имеет физико-механические характеристики, присущие только фторполимерам: рекордно низкий коэффициент трения, поэтому получил название «скользкий», он может использоваться во всех устройствах в качестве добавки к машинным маслам, смазкам, где необходимо уменьшить трение и, соответственно, износ механизмов. УПТФЭ химически стоек ко многим агрессивным средам, а следовательно, может использоваться во всех устройствах, где необходима антикоррозионная защита от влаги и химически агрессивных веществ. Перспективно применение УПТФЭ в виде добавок в краски для увеличения их гидрофобности и протекторных свойств покрытий, в пасты, мази в качестве защитных нейтральных экологичных наполнителей.

Композиционные материалы с УПТФЭ матрицей, модифицированной простыми и сложными оксидами, отличаются от исходного полимера улучшенными механическими и фрикционными свойствами. В частности тальк – типичный изолятор и упрочняющая добавка. Как наполнитель позволяет получать электроизоляционные полимерные композиты. В свою очередь каолинит в полимерных композитах позволяет сочетать армирующие свойства с прекрасными электрическими и теплофизическими свойствами. Для понимания эффекта введения наполнителя в полимер необходимо изучение характера связей между ними в образующемся композите. Настоящая работа посвящена изучению таких связей в процессе формирования полимерного композита методом механической активации (МА).

УПТФЭ + каолинит. Согласно данным ИКС, РФА (рис.1) УПТФЭ с каолинитом механохимически не взаимодействуют; их поведение зависит от массового соотношения (м.с.).

При м.с. полимер: каолинит $\leq 10\%$ разрушение кристаллической структуры каолинита подобно разрушению исходного каолинита, но не так стремительно [1].

При м.с. $\geq 3:7$ происходит измельчение каолинита без существенного нарушения структуры.

УПТФЭ – «скользящий» материал и поэтому смягчает процесс измельчения каолинита (рис.1б, кривая 2).

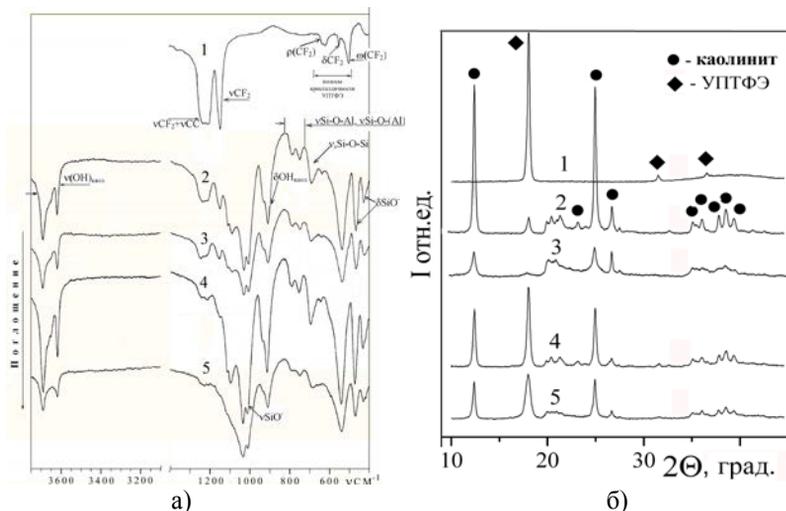


Рис. 1. ИКС (а) и РФА (б) исходного УПТФЭ (1) и смесей УПТФЭ с каолинитом (2-5) до (2, 4) и после механической активации в течение 4 мин (3) и 8 мин (5). Содержание УПТФЭ в смеси: 30% (2, 3) и 10% (4, 5).

Изменение параметров полосы $\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{CF}_2)$, $1250 - 1150\text{cm}^{-1}$ свидетельствует о некоторых нарушениях структуры полимера.

УПТФЭ + Mg-тальк

В отличие от МА УПТФЭ с каолинитом МА полимера с тальком в течение 1 мин приводит к значительным нарушениям структур и талька и полимера (рис. 2а, б).

Изменяются параметры полос талька: $\delta_{\text{слоя}}$, νSiO^- ; уменьшается интенсивность полосы νOH . На поверхности частиц талька образуются активные центры основного и кислотного характера [2].

Взаимная нейтрализация активных центров ведет к образованию молекулярной воды $\nu\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$, $3650 - 2800\text{cm}^{-1}$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1630cm^{-1} . Смещение полос талька и появление новых полос не наблюдается. Изменение параметров полосы $\nu(\text{C-C} + \text{CF}_2)$, $1300 - 1200\text{cm}^{-1}$, появление полосы $\nu_{\text{as}}\text{CF}_3$, 1467cm^{-1} , (рис.2а) связано с увеличением количества перфторметильных групп за счёт уменьшения числа фторолефиновых

групп в процессе МА полимера. Механохимическое взаимодействие между компонентами в системе отсутствует.

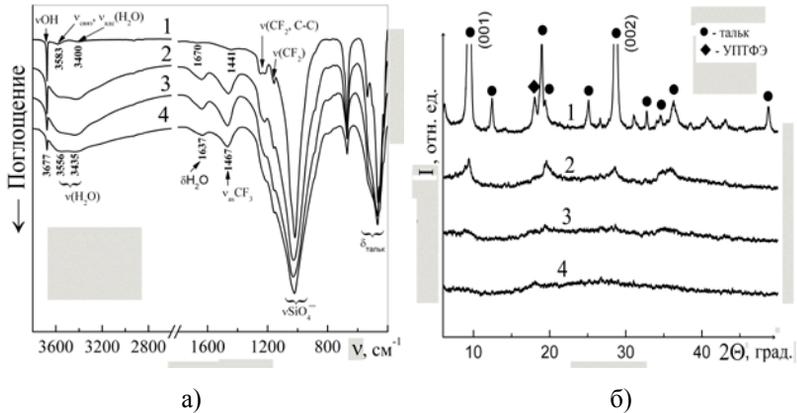


Рис. 2. ИКС (а) и РФА (б) смесей УПТФЭ с тальком: до (1) и после механической активации в течение 1 мин (2), 2 мин (3) и 4 мин (4). Содержание УПТФЭ в смеси: 10% (1-4)

Заключение

УПТФЭ механохимически как с каолинитом, так и с тальком в процессе совместной МА не взаимодействует, вследствие концентрации электронной плотности перекрывания на внутримолекулярной связи углерод–фтор.

Более быстрое разрушение структуры талька, чем каолинита в процессе МА с УПТФЭ (м.с. = 1:10) связано с различием структур и свойств силикатов. В отличие от пластичного каолинита, в процессе МА спайные листочки талька могут разбиваться на ромбические и гексагональные кусочки.

1. Григорьева Т.Ф., Ворсина И.А., Барнинова А.П., Ляхов Н.З. // Неорганические материалы. 1996. Т.32. №1. С. 84–88.
2. Ikekawa A., Naayakawa S. // Сибирский химический журнал. № 5 (1991). С 19-24.
3. Игнатьева Л.Н., Цветков А.К., Горбенко О.Н. и др. // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. № 5. С. 830–836.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$

А.Р. Гилев, Е.А. Киселев, В.А. Черепанов

*УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19,
Екатеринбург, 620002*

Сложные оксиды на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой K_2NiF_4 перспективны для использования в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов благодаря смешанной электронной и кислородионной проводимости, реализуемой ионами междоузельного кислорода. Свойства данных соединений определяются концентрацией и подвижностью дефектов, установление которых в зависимости от температуры T и парциального давления кислорода $P(\text{O}_2)$ является одной из главных задач материаловедения.

Было показано [1, 2], что допирование стронцием значительно повышает общую электропроводность никелата лантана, в то время как допирование железом способствует увеличению концентрации междоузельного кислорода. Поэтому целями данной работы являлись: синтез образца состава $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$, изучение его кислородной нестехиометрии δ , общей электропроводности σ и коэффициента Зеебека S как функций T и $P(\text{O}_2)$, моделирование дефектной структуры и расчёт подвижностей электронных дефектов.

Сложный оксид $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ был получен по цитратно-нитратной технологии с последующими 3-мя гомогенизирующими отжигами при 1100°C в течение 20 часов и спеканием при 1320°C на воздухе в течение 30 часов в форме брусков, одноосно спрессованных при давлении 20 бар.

Однофазность образцов $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ была установлена методом РФА. Зависимость содержания кислорода от температуры была определена при помощи термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале $25\text{--}1100^\circ\text{C}$ на воздухе. По результатам ТГА было установлено, что заметное изменение содержания кислорода в $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ происходит лишь при температурах выше 800°C , а значение кислородного индекса при комнатной температуре равно 3,98. Изменение содержания кислорода в образце в зависимости от парциального давления кислорода было определено методом кулонометрического титрования при температурах 800, 850, 900 и 950°C и диапазоне парциальных давлений кислорода $\log P(\text{O}_2) = -0.67 \dots -5$.

При понижении давления содержание кислорода в образце уменьшается.

Температурные зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека сложного оксида $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$ были измерены одновременно в интервале температур 25-1000°C на воздухе. Для измерения электропроводности был использован четырех-контактный метод на постоянном токе. Коэффициент Зеебека был определен в температурном градиенте 10-15°C дифференциальным методом. При нагревании электропроводность сначала возрастает, достигая максимального значения 290 См/см при 450 °C, а затем убывает.

Построенная зависимость $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ имеет линейный характер во всем изученном интервале температур, что указывает на активационный характер общей электропроводности согласующийся с прыжковым механизмом проводимости. Коэффициент Зеебека варьируется в диапазоне от 10 до -10 мВ/К. При повышении температуры он уменьшается, достигая минимума -10 мВ/К при 450°C, а затем возрастает. Зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека от парциального давления кислорода были получены при температурах 800, 850, 900 и 950°C в диапазоне давлений $\log P(\text{O}_2) = -0.67 \dots -5$. Установлено, что при понижении парциального давления кислорода электропроводность уменьшается, а коэффициент Зеебека, напротив, возрастает, что может свидетельствовать о преимущественно дырочном характере проводимости.

Для объяснения полученных экспериментальных данных была предложена модель дефектной структуры $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$. Принимая в качестве идеального кристалла La_2NiO_4 и используя систему обозначений Крёгера-Винка, модель может быть представлена в виде следующей системы уравнений разупорядочения и соответствующих констант равновесия процессов:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{O}_o^\times + 2\text{Ni}_{\text{Ni}}^\bullet \leftrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{V}_o^{\bullet\bullet} + 2\text{Ni}_{\text{Ni}}^\times \\ 2) \text{O}_o^\times + \text{V}_i^\times \leftrightarrow \text{O}_i^{\prime\prime} + \text{V}_o^{\bullet\bullet} \\ 3) \text{Ni}_{\text{Ni}}^\bullet \leftrightarrow \text{Ni}_{\text{Ni}}^\times + h^\bullet \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} K_1 = \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{Ni}_{\text{Ni}}^\times]^2 [\text{V}_o^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}_o^\times] [\text{Ni}_{\text{Ni}}^\bullet]^2}; \\ K_2 = \frac{[\text{O}_i^{\prime\prime}] [\text{V}_o^{\bullet\bullet}]}{[\text{O}_o^\times]}; \\ K_3 = \frac{[\text{Ni}_{\text{Ni}}^\times] p}{[\text{Ni}_{\text{Ni}}^\bullet]}; \end{array}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Sr}'_{\text{La}}] + 2[\text{O}_i^{\prime\prime}] = [\text{Fe}^\bullet_{\text{Ni}}] + 2[\text{V}_o^{\bullet\bullet}] + [\text{Ni}^\bullet_{\text{Ni}}] + p; \\ [\text{Ni}^\bullet_{\text{Ni}}] + p + [\text{Ni}^\times_{\text{Ni}}] = 0.9; \delta = [\text{O}_i^{\prime\prime}] - [\text{V}_o^{\bullet\bullet}]; \end{array} \right.$$

Корреляционный анализ экспериментальных данных в виде изотермических зависимостей $\log P(\text{O}_2) = f(\delta)$ показало хорошую сходимость с предложенной теоретической моделью ($R^2 \geq 0.99$). По результатам проведенной верификации были определены константы равновесия K_1 , K_2 , K_3 и стандартные термодинамические параметры ΔH^0 и ΔS^0 реакций дефектообразования, а также рассчитаны концентрации предполагаемых дефектов. Показано, что на воздухе в температурном диапазоне 800-950°C приблизительно 30% электронных дырок $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ находится в делокализованном состоянии.

Используя зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека и концентраций электронных дырок от парциального давления кислорода при различных температурах были рассчитаны подвижности локализованных и делокализованных электронных дырок. Значения подвижностей локализованных электронных дырок N_{Ni}^{\bullet} носят активационный характер ($E_{\text{акт}} = 47,9$ кДж/моль). Для делокализованных дырок h^{\bullet} подвижность сначала убывает, а затем возрастает при повышении температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00562 мол_а).

1. Aguadero A., Escudero M. J., Pérez M. и др. // Dalton Trans. 2006. Т. 36. С. 4377-4383.
2. Benloucif R, Nguyen N. и др. // J.phys. Chem.solids. 1991. Т. 52. № 2. С. 381-387.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Pr_{1-x}La_x)_{2-y}Sr_yNi_{1-z}Cu_zO₄ (X=0,0-1; Y= 0,0-0,2; Z=0,0-1)

В.К. Гильдерман, Б.Д. Антонов

ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

Длительное время разрабатывались электрохимические устройства с твёрдыми электролитами на основе стабилизированной ZrO₂, работающие при высоких (1000°С) температурах. Преимущественно в качестве электродных материалов для этих устройств исследовались сложные оксиды со структурой перовскита ABO₃. Это кобальтиты, манганиты, хромиты, никелиты и ферриты редкоземельных элементов, и их твёрдые растворы с оксидами щёлочноземельных элементов [1-2].

Появление новых электролитов на основе галлата лантана и двуокиси церия позволяет уменьшить рабочую температуру электрохимических устройств, что в свою очередь вызывает исследования новых электродных материалов.

Материалы со структурой слоистого перовскита A₂BO₄, обладающих смешанной проводимостью на основе никелатов Ln₂NiO₄ + δ (Ln = La, Pr и Nd), являются перспективными материалами для катодов среднетемпературных электрохимических устройств (600-700°С) с данными твёрдыми электролитами.

В данной работе приводятся результаты исследования электрофизических свойств (Pr_xLa_{1-x})_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O₄ (X=0,0;0,1;0,5;0,9 и 1), Pr_{1-y}Sr_yNiO₄ (Y= 0,0;0,05;0,1;0,15;0,16 и 0,2) и Pr_{1,84}Sr_{0,16}Ni_{1-z}Cu_zO₄ (Z=0,0;0,1;0,5 и 1).

Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Исходными материалами служили Pr(OH)₃, PrO₂, La(OH)₃ и Cu₂O квалификации – «ч.», NiO и SrCO₃ – «осч».

Синтезированные образцы имели структуру слоистого перовскита A₂BO₄, за исключением составов Pr₂NiO₄, Pr_{1,85}Sr_{0,15}NiO₄, Pr_{1,84}Sr_{0,16}NiO₄, Pr_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O₄, (Pr_{0,1}La_{0,9})_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O₄ и La_{1,85}Sr_{0,15}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O₄, которые кроме основной фазы слоистого перовскита A₂BO₄ имели дополнительно примесные фазы. Параметры решётки *a*, *b*, *c* и *V* фазы A₂BO₄ увеличиваются при замещении празеодима на стронций в Pr_{2-x}Sr_xNiO₄ до *x*=0,05 и далее уменьшаются до *X*=0,16 и вновь увеличиваются до *X*=0,2.

Уменьшение параметров при замещении Pr на Sr связано тем, что разница между суммами ионных радиусов (по Шеннону) $r(\text{Pr}^{3+}) + r(\text{Ni}^{2+}) = 0,099 + 0,069 = 0,168$ нм и $r(\text{Sr}^{2+}) + r(\text{Ni}^{3+}) = 0,11 + 0,056 = 0,166$ нм составля-

от 0,002 нм. В никелате празеодима может иметь место отклонение в стехиометрии по кислороду и состав следует написать следующим образом $\text{Pr}_{1-x}^{3+}\text{Ni}_{1-2\delta}^{2+}\text{Ni}_{2\delta}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$. При замещении празеодима на стронций δ может уменьшиться, это приводит к уменьшению $\text{Ni}_{2\delta}^{3+}$ и к увеличению $\text{Ni}_{1-2\delta}^{2+}$. Ионный радиус никеля (2+) $r(\text{Ni}^{2+})=0,69\text{нм}$ больше ионного радиуса Ni^{3+} ($r(\text{Ni}^{3+})=0,056\text{нм}$), что приводит к увеличению параметров при изменении x от 0,0 до 0,05 и от 0,16 до 0,20. Увеличение параметров при замещении Pr на La в $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ связано с тем, что ионы радиус празеодима $r(\text{Pr}^{3+})=0,099\text{нм}$ меньше ионного радиуса лантана ($r(\text{La}^{3+})=0,1032\text{нм}$). Увеличение параметров $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_4$ при замещении никеля на медь обусловлено тем, что ионный радиус $r(\text{Cu}^{2+})=0,073\text{нм}$ больше ионного радиуса никеля $r(\text{Ni}^{2+})=0,69\text{нм}$.

Введение стронция в Pr_2NiO_4 приводит к увеличению электропроводности до $Y=0,1$ и далее электропроводность уменьшается. Электропроводности $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{NiO}_4$ и $\text{Pr}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{NiO}_4$ достаточно близки между собой. Различие в электропроводности составов $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$ (1) и $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{NiO}_4$ (2) может быть обусловлено присутствием примесных фаз Pr_6O_{11} и NiO в них, соответственно. Присутствие примесной фазы Pr_6O_{11} в составе (1) приводит к уменьшению его электропроводности, присутствие примесной фазы NiO в составе (2) не сильно влияет на его электропроводность.

Энергия активации электропроводности $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_4$ малы и почти не зависит от содержания стронция в Pr_2NiO_4 . Значения E_a находятся в интервале (0,069-0,085) эВ. Присутствие примесной фазы Pr_6O_{11} в составе (1) приводит к увеличению энергии активации электропроводности, присутствие примесной фазы NiO в составе (2) не сильно влияет на величину E_a .

Замещение празеодима в $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ на лантан приводит к уменьшению электропроводности. Наименьшую электропроводность имеет состав $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$. Незначительное замещение лантана на празеодим в $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ приводит к значительному повышению электропроводности.

Электропроводность $(\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ больше σ $(\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4)$. Значения E_a $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ находятся в интервале (0,055-0,077)эВ. Основной причиной уменьшения электропроводности $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ при замещении празеодима на лантан, очевидно, является изменение значения стехиометрического коэффициента кислорода, т.е. $\delta(\text{Pr}) > \delta(\text{La})$ что приводит к уменьшению концентрации Ni^{3+} согласно формулы $\text{Pr}_2^{3+}\text{Ni}_{1-2\delta}^{2+}\text{Ni}_{2\delta}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$ Подтверждени-

ем этого являются результаты полученные в работе [3] по определению δ , показано что $\delta(\text{Pr}_2\text{NiO}_4)=0,22$ а $\delta(\text{La}_2\text{NiO}_4)=0,11$ при комнатной температуре. Замещение никеля на медь в этих составах приводит к изменению температурной зависимости электропроводности. Составы, имеющие большое содержание меди имеют меньшую электропроводность по сравнению с составами $X=0,0-0,5$ при низких температурах. При высоких температурах состав $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CuO}_4$ имеют большую электропроводность.

Энергия активации электропроводности $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ увеличивается с увеличением содержания меди и находится в интервале (0,069-0,209)эВ.

Т.к. энергия активации проводимости увеличивается с увеличением содержания меди, то это говорит, что происходит смена механизма проводимости. При больших содержаниях никеля проводимость осуществляется перескоком электронной дырки от Ni^{3+} на Ni^{2+} а при больших содержаниях меди проводимость обусловлена перескоком электронной дырки от Cu^{3+} на Cu^{2+} . Т.к. энергия активации проводимости увеличивается с увеличением содержания меди в $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, то следует, что перескок электронной дырки осуществляется труднее для меди, чем для никеля. Уменьшение электропроводности с увеличением температуры после максимума электропроводности связано появлением кислородных вакансий, что приводит уменьшению электронных дырок и к уменьшению электропроводности.

Значения КТЛР $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_4$ не существенно зависят от состава $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_4$ и находятся в интервале $(12,9-16,3) \times 10^{-6}\text{град}^{-1}$. Значения КТЛР $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ находятся в интервале $(11,7-15,4) \times 10^{-6}\text{град}^{-1}$ и уменьшаются с увеличением содержания лантана. КТЛР $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ несколько уменьшается с увеличением меди и находится в интервале значений $(11,6-14,3) \times 10^{-6}\text{град}^{-1}$.

1. Пальгуйев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990, 197с.
2. Пальгуйев С.Ф., Гильдерман В.К. Кислородный перенос в оксидных электронных проводниках. Екатеринбург. УрО РАН, 2004. 183 с.
3. Bassat J.M, Burriel M., Ceretti M., Veber P., Grenier J.C., Paulus W. and Kilner J.A. ECS Transactions, 2013. Vol.57 (1) P. 1743.

ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ GdFeO₃

М.М. Гимазтдинова¹, Е.А. Тугова^{1,2}, В.И. Попков^{1,2}

¹СПбГТИ (ТУ), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013

²ФТИ им. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26,
Санкт-Петербург, 194021

Представленная работа посвящена исследованию возможности получения наноструктурированных материалов на основе GdFeO₃ методом глицин-нитратного горения и установлению закономерностей их формирования.

Для получения ортоферрита гадолиния были использованы нитраты железа (III) и гадолиния (х.ч.), которые были взяты в стехиометрическом соотношении и растворены в дистиллированной воде. Затем в этот раствор был добавлен глицин (х.ч.) с учетом варьируемого соотношения глицина и нитратов (G/N) в исходной смеси (от 0.2 до 1.4). После этого полученный раствор нагревался в кварцевом сосуде на лабораторной электроплитке до практически полного испарения воды из системы и последующего самовоспламенения состава. Протекающий при этом процесс может быть описан в виде следующего уравнения реакции:



В результате глицин-нитратного синтеза из растворов с различным соотношением компонентов была получена серия образцов, которая затем была исследована с использованием энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Shimadzu EDX-7000), рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000) и Фурье-ИК-спектроскопии (ФСМ 1201).

На основании результатов рентгенофазового анализа, было установлено образование нанокристаллического GdFeO₃ со средними размерами кристаллитов от 21±2 до 50±5 нм, меняющимися в зависимости от соотношения G/N. Показано, что качественный и количественный состав аморфной фазы, присутствующей в ряде образцов, также определяется преимущественно соотношением G/N. На основании полученных результатов обсуждается влияние состава исходного раствора на химический и фазовый состав продуктов глицин-нитратного горения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00345 мол_а.

СУЛЬФИД МЕДИ(I): АНАЛИЗ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ «Cu²⁺ - L - N₂H₄CS» (L – NH₃, Ac⁻) И ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ

И.А. Глухова, С.С. Туленин, Л.Н. Маскаева, В.Ф.Марков

*УрФУ им. первого Президента Б.Н. Ельцина ул. Мира, 19,
Екатеринбург, 620002*

Сульфид меди Cu₂S в тонкопленочном и порошкообразном состоянии – востребованный материал современной оптоэлектроники, сенсорной техники и солнечной энергетики. Обладает практически идеальными характеристиками преобразования солнечной энергии и прозрачности в инфракрасной области. Благодаря таким характеристикам Cu₂S нашел применение в элементах покрытия солнечных батарей, газовых сенсорах, быстродействующих переключателях, датчиках излучения, термодатчиках.

Существуют различные методы получения слоев сульфида одновалентной меди: путем твердофазной реакции, пиролизом, распылением, фотохимическим методом, вакуумным испарением химическим осаждением из водных растворов. Методы получения оказывают существенное влияние на разнообразие фазовых состояний пленок: от Cu₂S до CuS₂, и как следствие – на структуру и морфологию их поверхности.

Преимуществом перспективного гидрохимического осаждения сульфида меди(I) является возможность контролирования доли свободных ионов металла в реакционной смеси путем использования различных по силе лигандов для меди. Управление степенью комплексованности меди в растворе, температурой процесса оказывают значительное влияние на степень пересыщения в реакционной смеси, варьируя элементный состав, микроструктуру, размеры частиц

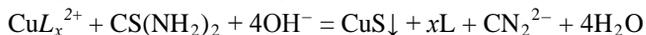
В тех немногих работах, где приведены данные о традиционно используемых в качестве лигандов для ионов меди(I) аммиака NH₃ и триэтанолamina C₆H₁₅NO₃, нет сведений о такой важной характеристике как степень пересыщения по соли металла в реакционной смеси, оказывающей влияние на морфологические особенности и состав Cu₂S.

В связи с этим в настоящей работе проведена сравнительная термодинамическая оценка влияния лигандного фона на область

образования, элементный состав и морфологию гидрохимически осажденных пленок сульфида меди(I).

Расчет ионных равновесий, определение концентрационных областей образования и получение пленок сульфида меди(I) гидрохимическим осаждением проведено с использованием двух рецептурных вариантов, содержащих в качестве источника металла сульфат меди CuSO_4 , халькогенизатора – тиокарбамида $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Для замедления скорости образования сульфида в одном случае вводили аммиак NH_3 (аммиачная система), в другом ацетат-ионы (ацетатная система).

Предполагается, что при взаимодействии раствора сульфата меди CuSO_4 и комплексообразующих агентов (NH_3 , Ac^-) с тиокарбамидом протекает следующая химическая реакция:



Однако стоит отметить, что тиокарбамид, обладающий относительно высоким восстановительным потенциалом (-0.42 В), частично или полностью восстанавливает Cu(II) до Cu(I) .

Однако, термодинамической оценкой по предложенной методике [1] в аммиачной системе установлено образование твердых фаз сульфидов и гидроксидов одно- и двухвалентной меди. В ацетатной реакционной смеси расчет показал образование только CuS , $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Для выяснения влияния природы лиганда на формирование тонкопленочной структуры сульфида меди проведен гидрохимический синтез в аммиачной смеси ($\text{pH} = 11.45$) при 298 К в течение 120 мин, а в ацетатной ($\text{pH} = 5.35$) – при 353 К в течение 45 минут. В качестве подложек использовали предварительно обезжиренные пластины из ситалла марки СТ-50.

В результате гидрохимического осаждения в обеих системах получены пленки сульфида меди толщиной 100-110 нм, равномерно покрывающие поверхность подложек. Для исследования морфологии и элементного состава пленок сульфида меди использовали растровую электронную микроскопию с энерго-дисперсионным анализом.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения полученных пленок из аммиачной системы (а), состоящие из 66.59 ± 1.0 ат.% меди и 33.41 ± 1.0 серы. Для слоев из ацетатной системы (б) эти величины соответственно равны 66.82 ± 0.58 и 33.18 ± 0.58 ат.%. Полученные результаты свидетельствуют о высокой стехиометрии синтезированного полупроводникового слоя Cu_2S в обеих реакционных смесях.

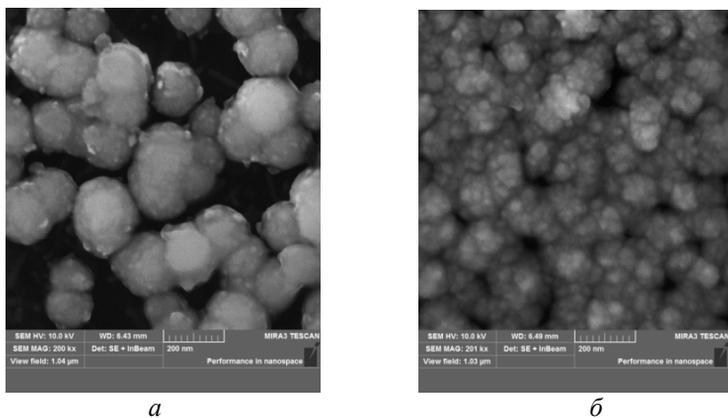


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения нанокристаллической пленки Cu_2S , полученной из аммиачной (а) и ацетатной (б) систем

Расчитанные значения пересыщений свидетельствуют о том, что образование пленки Cu_2S как в аммиачной ($1.59 \cdot 10^{10}$), так и ацетатной ($1.52 \cdot 10^8$) системах происходит в сильно пересыщенных растворах. Но наиболее однородный слой формируется на поверхности ситалловой матрицы из ацетатной системы и имеет весьма плотную упаковку. Это обусловлено использованием в ацетатной системе более высоких температур (353 К), интенсифицирующих процесс синтеза, значительно увеличивая скорость взаимодействия меди с тиокарбамидом с образованием твердой фазы сульфида. Поэтому пленка Cu_2S в ацетатной системе сформирована из более мелких агломератов 80-150 нм, которые, в свою очередь, состоят из глобул ~ 10 нм, а слой, осажденный из аммиачной системы, из сферических агрегатов диаметром до 180-200 нм. Микроизображения пленок подтверждают выраженный кластер-кластерный механизм роста пленок, предполагающий образование зародышей первичных кластеров твердой фазы в объеме раствора, их рост и последующую адсорбцию на подложке.

Работа выполнена в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг.

1. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 218с.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ГАЗА ПО ИХ ТЕМПЕРАТУРАМ

Б.Г. Головкин

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

В работе [1] показано, что молекула имеет собственную температуру

$$\tau_i = \frac{0,289776829}{\lambda_i^{\text{max}}} \text{ К},$$

где λ_i^{max} – максимальная длина волны в функции спектрального распределения плотности по длинам волн i -ой молекулы, h и k – постоянные Планка и Больцмана, соответственно. Энергия излучения в ячейке, определяемая законом Стефана-Больцмана:

$$E = \frac{\pi^2 k^4}{15 (hc)^3} WT^4 \quad (1)$$

и энергия самой молекулы, находящейся в этой ячейке, в силу существования между ними равновесия, равны. Для абсолютно чёрного тела $\beta = 4$. Для других тел $\beta \approx 4$, за исключением металлов, у которых β существенно больше 4. Распределение температур τ_i отдельных молекул идеального газа при общей температуре газа T (3) получим после подстановки выражения (1) в распределение Максвелла (2)

$$dn_E = n \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E} dE, \quad (2)$$

где n – общее число молекул газа в единичном объёме V , n_E – число молекул, имеющих энергию $E = 0,5mv^2$, а m и v – масса и скорость молекулы, соответственно, с учётом того, что объём газовой ячейки определяется равенством [1,2]:

$$W = \frac{V}{n} \approx (1 + \delta) \cdot \pi(r + \delta)^2,$$

где δ – средняя длина свободного пробега молекулы газа, l и r – длина и радиус сечения молекулы [1,2];

$$dn_\tau = 2\beta \sqrt{\frac{\pi^5}{n} \left(\frac{V}{15c^3 T}\right)^3 \left(\frac{k}{h}\right)^{3(\beta-1)}} e^{-\frac{\pi^2 v \beta}{15nc^3 T} \left(\frac{k}{h}\right)^{\beta-1}} \tau^{\beta-1} d\tau. \quad (3)$$

Если подставить значение $W = V$ из уравнения Менделеева-Клапейрона

$$PV = NkT = RT \quad (5)$$

(P – давление газа, N – число Авогадро, R – газовая постоянная) в формулу (3), то получим распределение молекул идеального газа по их температурам в газовой ячейке при давлении газа P :

$$dn_{\tau} = 2\beta \sqrt{\frac{\pi^5}{n} \left(\frac{R}{15c^3P}\right)^3 \left(\frac{k}{h}\right)^{3(\beta-1)}} e^{-\frac{\pi^2 R \tau^{\beta}}{15 n c^3 P} \left(\frac{k}{h}\right)^{\beta-1}} \tau^{\beta-2} d\tau. \quad (6)$$

В формуле (6) в явном виде отсутствует температура, но её присутствие обнаруживается зависимостью (5). Полученные формулы для распределений температур молекул идеального газа при известных значениях температуры и давлении газа в системе дают информацию об окружающей газовой среде и позволяют принимать соответствующие решения. В частности, они позволяют вычислять количественное содержание примесей в продуктах газотвердофазных реакций, получаемых по керамическим технологиям [3]. Так, если температура термического распада соединения T_0 , а синтез ведётся через отжиг соответствующей смеси при температуре T , то при этой температуре, в газовой фазе будет содержаться значительное количество молекул газа, температура которых выше T_0 . Именно эти молекулы при соударениях с образовавшейся фазой и будут разваливать её. Относительное количество продуктов распада μ в долях единицы, может быть определено по формуле:

$$\mu = \frac{\int_{T_0}^{\infty} dn_{\tau}}{\int_0^{\infty} dn_{\tau}}.$$

Из сказанного сразу следует, что керамические технологии, независимо от длительности времени отжига и степени закалки, в принципе, не дают гарантии получения высокочистых химических веществ.

1. Б.Г. Головкин / Температура молекулы . Настоящие тезисы докладов.
2. B.G.Golovkin. East European Scientific Journal. 2015. # 4. Vol. 3. С. 103-105.
3. Б.Г. Головкин. Тезисы докладов VIII семинара СО РАН – УрО РАН. Химия твёрдого тела и функциональные материалы. Екатеринбург. 2008. С. 80.

ТЕРМОДИНАМИКА ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Mo, Ta, TaC ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ

О.Ю. Гончаров^{1,2}, Р.Р. Файзуллин^{1,2}, В.Н. Гуськов³,
Л.Х. Балдаев⁴

¹ФТИ УрО РАН, ул. Кирова, 132, Ижевск, 426000,

²ООО НПО «Защитные покрытия», ул. Комсомольская, 5А, Подольск
Московской обл., 142100,

³ИОНХ РАН, Ленинский пр., 31, Москва, 119991

⁴ООО «Технологические системы защитных покрытий»,
Симферопольское шоссе, 19, Щербинка Московской обл., 142172

Покрытия, содержащие тугоплавкие металлы Ta, Nb, W, Mo, Hf, Zr и их соединения востребованы во многих областях промышленности. Практически интересно осаждение таких покрытий при относительно низких температурах в безводородной среде. Нами проведена термодинамическая оценка возможностей нанесения покрытий Ta, Mo, TaC с помощью восстановления галогенидов молибдена и тантала парами Cd и Zn.

Оценены возможности и технологические параметры безводородного химического газофазного осаждения тугоплавких металлов и соединений в системах «MoCl₅ – Cd», «TaCl₅ – Cd», «TaCl₅ – Zn», «TaBr₅ – Zn», «TaBr₅ – Cd», «TaI₅ – Cd», «TaI₅ – Zn» и «TaBr₅ – CCl₄ – Cd».

Показано, что газофазное восстановление галогенидов с помощью цинка и кадмия имеет следующие особенности:

Нанесение покрытий Mo, Ta, TaC может быть проведено при температурах от 800 до 1100K (в зависимости от покрытия);

Образование летучих оксигалогенидов в процессе восстановления, будет снижать негативное влияние примесей кислорода на качество покрытий. Хлориды связывают больше кислорода в оксигалогениды, чем бромиды и, тем более, йодиды.

При относительно низких температурах осаждения эффективнее использовать кадмий, а не цинк, летучесть которого существенно ниже. Применение цинка в качестве восстановителя возможно в процессах осаждения при пониженных давлениях.

Таким образом, в процессах газофазного восстановления галогенидов тантала и молибдена в качестве замены водорода можно использовать металлы Zn и Cd.

Работа выполнена по проекту RFMEFI 58214X0005 при финансовой поддержке Министерства образования РФ в рамках мероприятия 1.4 «Проведение прикладных научных исследований, направленных на решение комплексных научно-технологических задач».

ИНФОРМАЦИОННАЯ ЭНТРОПИЯ ИЗОБРАЖЕНИЯ

И.Г. Григоров

ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Информационная энтропия — мера неопределённости или непредсказуемости информации. При отсутствии информационных потерь численно равна количеству информации на символ передаваемого сообщения. Концепции информации и энтропии имеют глубокие связи друг с другом, но, несмотря на это, разработка теорий в статистической механике и теории информации заняла много лет, чтобы сделать их соответствующими друг другу. Теория информации основывается на использовании методов теории вероятности и математической статистики. «Основы теории информации были заложены Клодом Шенноном в 1948 году в лаборатории Белла. Эта теория оказалась настоящим сюрпризом, поскольку все привыкли воспринимать информацию лишь качественно» [1]. Информация, как одно из первичных понятий нашего мира, не может быть определена в строгом смысле, поэтому современная теория информации пытается узнать как можно больше о происхождении, роли и способах функционирования информации, ее связи с понятием энтропии [2].

Вероятностная интерпретация количественной информации широко используется в информационных технологиях, где требуется изучение закономерностей обмена информацией между информационными, вычислительными и телекоммуникационными ресурсами. При обработке статистических данных замечено, что их свойства становятся стабильными, при объеме статистики, превышающем 10^5 . Это условие позволяет установить минимальный объем статистических данных, при котором их частотное (вероятностное) распределение имеет степенной закон [3]. Гербертом Саймоном в 1955 году было дано объяснение появления степенных законов процесса, в котором вероятность появления определенного значения данных зависит от вероятности уже полученных значений, так называемые ранговые распределения стохастического процесса. Степенной вид рангового распределения

$$f_r \approx r^\alpha \quad (1)$$

часто называют распределением Зипфа с показателем α .

Мандельброт предложил модификацию распределения Зипфа

$$f(r) \approx b/(c+r)^\alpha \quad (2),$$

где b и c — некоторые положительные константы [3].

«Удобно изображать ранговые распределения на графиках в координатах $(\log(f), \log(r))$. В этих координатах степенные распределения $f(r) \sim 1/r^\alpha$ являются линейными функциями с углом наклона, равным показателю степени α . В случае, когда реальное ранговое распределение в этих координатах представляет собой нелинейную функцию, зипфоподобное распределение есть первое, линейное приближение ...» [3]. В логарифмических координатах уравнение (2) имеет вид (*shifted linear fractal*)

$$\log f(r) \approx \log b - \alpha \cdot \log(c+r). \quad (3)$$

Применение степенных законов к описанию реальных эмпирических распределений заметно улучшает точность приближения представляющих распределений в графическом или аналитическом виде.

Из выше приведенных теоретических предпосылок можно сделать следующие выводы:

1. Любое изображение, согласно теории Шеннона, можно описать методами теории вероятности и математической статистики.

2. Если вероятность появления определенного значения данных зависит от вероятности уже полученных значений, то вероятностное распределение имеет степенной закон (Герберт Саймон), так называемое, ранговое распределение стохастического процесса.

3. Степенной вид рангового распределения $f_r \approx r^\alpha$ часто называют распределением Зипфа с показателем α . Мандельброт предложил модификацию распределения Зипфа в координатах $(\log(f), \log(r))$ и ввел для показателя α понятие – фрактальная размерность.

В работе сделан фрактальный анализ 3D изображений изломов металлокерамических твердых сплавов (МТС) марки КНТ3, КНТ7 и КНТ12 [4].

Фрактальные измерения в отличие от физических или технических измерений производятся с целью осуществления количественной оценки структуры, например, поверхности, ее масштабной инвариантности и самоподобия относительно геометрии формы. Фрактальная размерность хаотической структуры является носителем меры, выявляющей асимметрию структуры, например, особенности кинетики роста кристаллической структуры или шероховатости поверхности, вычисляя отклонение точек профиля от средней линии профиля [5].

«Развитие механики композиционных и дисперсных материалов привело к формированию нового научного направления – структурной механики. В самом названии этого направления подчеркивается роль структуры при описании свойств материалов. Однако долгое время доступными для описания оставались регулярные и близкие к ним струк-

туры. С появлением теории перколяции и теории фракталов были созданы предпосылки для того, чтобы уравновесить оба фактора и наряду с развитием собственно методов механики материалов развить и методы описания их структур.

Другой, но чрезвычайно важной причиной потребности в разработке новых подходов для математического описания структуры дисперсных и композиционных материалов является необходимость упрощения анализа структуры, улучшения метрологических методик, повышения информативности и оперативности измерений, создания теоретических предпосылок для универсализации и автоматизации процесса исследований материалов в целом» [6].

Фрактальный анализ 3D изображений изломов металлокерамических твердых сплавов показал, что по изменению значению фрактально размерности можно судить о тенденции в изменении прочности и твердости для МТС КНТ3, КНТ7 и КНТ12 от количества связующей фазы (связка) и керамической основы (оболочка + ядро) соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-29-04868).

1. Д. Сэлмон. Сжатие данных, изображений и звука. / Пер. с англ. В.В. Чепыжова. М.: Техносфера. 2004. 368 с.
2. Чумак О.В. Энтропии и фракталы в анализе данных. М. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». Институт компьютерных исследований. 2011. 164 с.
3. С.А. Крашаков, А.Б. Теслюк, Л.Н. Щур. Об универсальности рангового распределения популярности веб-серверов» / Вестник РФФИ. 2004. № 1 (35) март. С. 46-66.
4. И.Г. Григоров, Ю.Г. Зайнулин, Г.П. Швейкин. Фрактальный анализ разрушения металлокерамических твердых сплавов // Материаловедение, 2016, № 6. С. 16-22.
5. Кулак М.И. Фрактальная механика материалов. Мн.: Выш. шк. 2002. 304 с.
6. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности материалов в сканирующей зондовой микроскопии» // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 1999. № 9. Т. 65. С. 27-37.

УРАВНЕНИЕ ШЕННОНА И РАНГОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗИПФА В ТЕОРИИ ИНФОРМАЦИИ

И.Г. Григоров

ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

К.Л. Шеннон в работе «Математическая теория связи» (1984 г.) вывел формулу, ставшую основной количественной теории информации – уравнение Шеннона [1]. По аналогии с формулой Больцмана он назвал результат вычисления данного уравнения энтропией. Уравнение Шеннона (формула Шеннона) для энтропии эксперимента H имеет вид:

$$H = -\sum P_i \log_2 P_i, \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем вероятностям P_i , и $\sum P_i = 1$. Эта величина также называется *средней энтропией сообщения*. Величина $H_i = -\log_2 P_i$ называется *частной энтропией*, характеризующей только i состояние. Таким образом, энтропия H события x является суммой с противоположным знаком всех относительных частот появления события i , умноженных на их же двоичные логарифмы. Это определение для дискретных случайных событий можно расширить для функции распределения вероятностей. Если рассматривать ценность информации, которую содержит сигнал до его приема получателем, неопределенной, то процесс получения сигнала и извлечения из него информации должен уменьшить эту неопределенность. В качестве количественной меры, характеризующей эту неопределенность, принято использовать энтропию в качестве количественной информации, приходящейся на одно элементарное сообщение источника, вырабатывающего статистически независимые сообщения. Максимальная энтропия равная 1 будет у события с равной вероятностью 0.5 на 0.5 (кидание монеты). Согласно уравнению (1) $H = -1/2 \log_2 1/2 - 1/2 \log_2 1/2 = 1/2 + 1/2 = 1$. События, у которых вероятность реализации, например, у первого 0.9 на 0.1, а у второго 0.1 на 0.9, имеют одинаковую энтропию, т. е. события, имеющие одинаковое распределение вероятностей, независимо от того, чему данная вероятность соответствует, имеют одинаковую энтропию. У источника, который генерирует только одно состояние, энтропия равна нулю. Мера энтропии Шеннона выражает неуверенность реализации случайной переменной. Таким образом, энтропия является разницей между информацией, содержащейся в сообщении, и той частью информации, которая точно известна (или хорошо предсказуема) в сообщении.

Если вероятность появления определенного значения данных зависит от вероятности уже полученных значений, то вероятностное распределение имеет степенной закон (Герберт Саймон), так называемое, ранговое распределение стохастического процесса. Степенной вид рангового распределения $f_r \approx r^{-\alpha}$ часто называют распределением Зипфа с показателем α . Мандельброт предложил модификацию распределения Зипфа в координатах $(\log(f), \log(r))$ и ввел для показателя α понятие – фрактальная размерность.

Применение степенных законов к описанию реальных эмпирических распределений заметно улучшает точность приближения представлений распределений в графическом или аналитическом виде, хотя «одни авторы предлагают описывать эмпирические распределения зипфоподобными законами, а другие – использовать логнормальные (или асимметричное логнормальное) распределения» [2].

На примере определения фрактальной размерности по снимку профиля микротрещины Палмквиста, полученной в результате вдавливания индентора Виккерса в поверхность шлифа металлокерамического твердого сплава (МТС) на основе карбонитрида титана исследована взаимосвязь параметров микроструктуры с характерными особенностями разрушения, вызванных развитием микротрещины. Сделана попытка нахождения численных значений фрактальной размерности микротрещин. В качестве твердого сплава на основе карбонитрида титана выбраны сплавы марки КНТ3, КНТ7 и КНТ12, где номер означает объемное содержание связующей фазы Ni-Mo в сплаве соответственно [3].

Фрактальная размерность позволяет дать количественную оценку поверхности разрушения МТС, что в итоге будет являться новым методом нахождения оптимальных параметров в цепочке состав – структура – дисперсность – механические свойства. Данная цепочка имеет первостепенное значение в процессе синтеза новых материалов относящихся к классу МТС. В данный момент, эти исследования стали возможны благодаря появлению микроскопов всех уровней и классов с возможностью цифровой обработки изображений, полученных в процессе наблюдения. Переход от качественного наблюдения к количественному измерению параметров микроструктуры, характера ее разрушения в зависимости от условий нагружения, а также обработка информация, полученной в цифровой форме с помощью компьютера, позволяют автоматизировать методы исследования, которые ранее считались недоступными из-за большого объема и трудоемкости измерений.

Фундаментальной задачей, на решение которой направлена работа, является разработка способа реалистичной цифровой 3D визуализации

ции поверхности изломов МТС. Научная новизна способа подтверждается патентами РФ №2329490 и №2419089 [4, 5], а также публикациями в материалах научных конференций и журналах [6-11].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-29-04868).

1. Поляков Е.В. Соотношение периодичности и монотонности в системе химических элементов. Екатеринбург: Уро РАН. 1997. 235 с.
2. С.А. Крашаков, А.Б. Теслюк, Л.Н. Щур. Об универсальности рангового распределения популярности веб-серверов» / Вестник РФФИ. 2004. № 1 (35) март. С. 46-66.
3. И.Г. Григоров, Ю.Г. Зайнулин, Г.П. Швейкин. Фрактальный анализ разрушения металлокерамических твердых сплавов // Материаловедение. 2016. № 6. С. 16-22.
4. Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. Патент на изобретение «Способ формирования изображения топографии поверхности и устройство для его осуществления». № 2329490. 20.07.2008. Бюл. № 20. С. 15.
5. Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. Патент на изобретение «Способ формирования изображения топографии поверхности объекта». № 2419089. 20.05.2011. Бюл. № 14
6. Григоров И.Г., Ромашев Л.Н., Зайнулин Ю.Г., Устинов В.В. О формировании 3-D изображения с помощью цифровой сканирующей микроскопии. // Заводская лаборатория. 2008. Т. 74. № 2. С.26-29.
7. Григоров И.Г., Зайнулин Ю.Г. Сканирующая 3D- и 2D-наноскопия. // Сб. тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008». Екатеринбург: УрО РАН. 2008. С. 88.
8. Григоров И.Г., Строшков В.П., Зайнулин Ю.Г. Способ формирования из 2D 3D изображения в сканирующей микроскопии. // Цифровая обработка сигналов. 2008. №4. С. 23-24.
9. Григоров И.Г., Ромашев Л.Н., Логинов Б.А., Зайнулин Ю.Г. Способы формирования 3D изображения в сканирующей микроскопии. // Тезисы стенд. доклада на XXII Российскую конференцию по электронной микроскопии. Черноголовка. Июнь, 2008. С. 91.
10. Григоров И.Г., Ромашев Л.Н., Логинов Б.А. Комбинированная РЭМ-СЗМ методика диагностики поверхности. // Тезисы докладов XVI Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел РЭМ'2009. Черноголовка 31 мая – 3 июня 2009 г. – Черноголовка: изд-во «Богородский печатник». 2009. С. 90.
11. Григоров И.Г., Логинов Б.А., Ромашев Л.Н., Зайнулин Ю.Г. О формировании 2D и 3D-изображений поверхности в сканирующей микроскопии. // Тезисы докладов на XVIII Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Черноголовка. 2013. С. 90-91.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАРБИДОВ

Т.Ф. Григорьева¹, Б.П. Толочко^{1,2}, А.И. Анчаров^{1,2}, И.А. Ворсина¹,
С.В. Восмерилов¹, Т.А. Удалова¹, Е.Т. Девяткина¹, Н.З. Ляхов¹

¹ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128,
²ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, пр. академика Лаврентьева,
Новосибирск, 630090

Карбиды титана, гафния и тантала, обладая высокой тугоплавкостью, твердостью, жаростойкостью, электропроводностью и низкой скоростью испарения, находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

Перспективными методами получения высокодисперсных порошков являются механохимический синтез в высокоэнергетических системах и механохимическое взаимодействие твердого и жидкого металлов.

В высокоэнергетических системах в ходе механической активации процессы часто идут в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В зависимости от температуры плавления исходных металлов характер взаимодействия может быть разным. Например, температура плавления титана существенно ниже адиабатической температуры реакции $Ti + C$ (~3000 К), поэтому при МА системы $Ti - C$ титан плавится. Появление жидкого металла резко снижает прочностные характеристики твердой фазы, при этом на несколько порядков увеличивается площадь контактной поверхности между ними по сравнению с твердофазным взаимодействием за счет диспергирования твердофазной компоненты и растекания жидкого металла по ее поверхности.

Объединение таких факторов, как высокая энергетика системы, плавление и механическая активация твердой и жидкой фаз, позволяет обеспечить высокие скорости взаимодействия.

Целью этой работы было изучение динамики, морфологических и структурно-фазовых превращений в системах $Ti - C$, $Hf - C$ и $Ta - C$ с соотношением компонентов 50:50 в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице.

В системах $Ti - C$ и $Hf - C$ образуются карбиды TiC и HfC и в системе $Ta - C$ карбиды TaC , Ta_2C с широкой областью гомогенности. Системы $Me - C$ ($Me - Ti, Hf, Ta$) являются высокоэнергетическими. Энтальпии образования карбидов $\Delta H_{298 K}$ составляют -231 кДж/моль для TiC , -227 кДж/моль для HfC , -145 кДж/моль для TaC .

По данным электронной микроскопии порошки исходных металлов имеют большой разброс по размерам (от 0.2 до 50 мкм для Ti, от десятков до сотен мкм для Hf и десятки мкм для Ta). Частицы углерода имеют размеры ≤ 0.2 мкм. Для получения смесей металл – углерод (50:50) проводили кратковременную активацию в течение нескольких секунд.

Система Ti – C. На дифрактограмме смеси, активированной в течение 2 мин, регистрируются уширенные рефлексы титана. На микрофотографиях фиксируются агломераты из частиц композита Ti/C с размерами до ~ 0.5 мкм. При механической активации в течение 4 мин в смеси образуется карбид титана с четкими рефлексами на дифрактограмме (рис. 1а, кривая 1), пластинчатые частицы которого с размерами < 1 мкм агломерированы (рис. 1б, фото 1). На дифрактограмме фиксируются и следы титана.

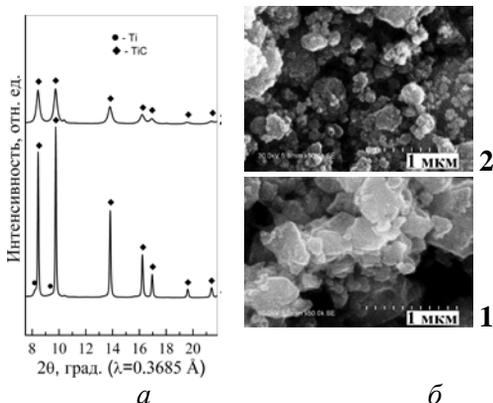


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и СЭМ изображения (б) смеси Ti + C (50:50) после МА в течение 4 и 20 мин.

Интенсивность существенно снижается, а ширина увеличивается, что согласуется с уменьшением размеров частиц карбида титана (рис. 1б, фото 2); количество мелких частиц увеличивается.

Система Hf – C. Энтальпия образования HfC высока, поэтому можно предположить, что, как и в случае с Ti, механохимическое взаимодействие будет происходить с участием жидкого гафния. МА в течение 2 мин приводит к образованию композита Hf/C. При дальнейшей МА (до 4 мин) формируется HfC и сохраняется непрореагировавший

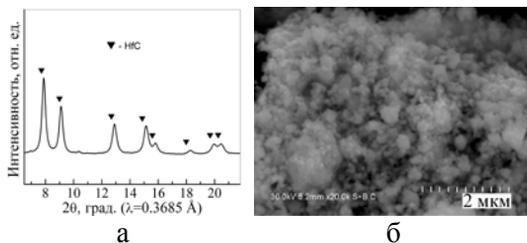


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и СЭМ изображение (б) смеси Hf + C (50:50) после МА в течение 8 мин.

гафний. По данным СЭМ на частицах гафния наблюдается начало формирования частиц карбида гафния. Размеры частиц уменьшаются от десятков и даже сотен микрон - у исходного гафния, до агрегатов с раз-

мерами 1-8 мкм, состоящих из более мелких частиц с размерами ~ 0.5 мкм. Более длительная МА (8 мин) приводит к завершению механохимической реакции – образованию чистого карбида гафния, что подтверждается дифракционными данными (рис. 2а). Его частицы с размерами 0.1-0.3 мкм формируют агрегаты, которые могут достигать размеров $\sim 1-5$ мкм (рис. 2б).

Система Та – С. Данные рентгенографического анализа свидетельствуют о том, что к 4 мин МА формируется карбид тантала и сохраняется непрореагировавший тантал. Монофазный образец ТаС образуется при МА в течение 8 мин. Все дифракционные пики уширены и малоинтенсивны. Размеры частиц на порядок уменьшаются от десятков микрометров у исходного тантала до 0.5-2 мкм при МА в течение 4 мин и до ~ 0.2 мкм при МА в течение 8 мин.

Таким образом, проведенные исследования механохимического взаимодействия в системе титан – углерод при соотношении 50:50 в предлагаемых условиях МА показали, что после формирования механокомпозита титан/углерод начинается плавление титана, который растекается по поверхности частиц углерода с одновременной кристаллизацией TiC из расплава Ti. Формирование TiC заканчивается к 4 мин МА. Дальнейшее механохимическое воздействие ведет только к измельчению образующихся кристаллитов карбида титана. Можно предположить, что механохимическое взаимодействие в системе Hf – C идет с участием жидкой фазы, а в системе Та – С носит твердофазный характер.

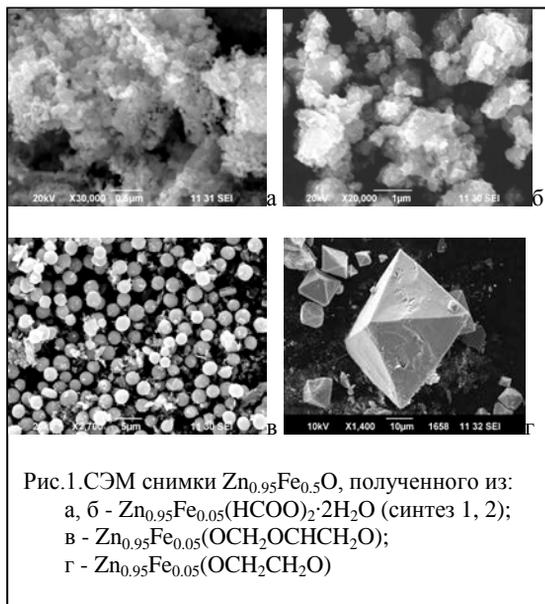
Работа выполнена в рамках Программы РАН: № 14. «Научные основы создания новых функциональных материалов».

СИНТЕЗ, КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ОКСИДА ЦИНКА

О.И. Гырдасова¹, Е.В. Владимирова¹, М.А. Мелкозерова¹,
И.В. Бакланова¹, В.Н. Красильников¹, Ю.А. Перевозчикова²,
В.В. Марченков²

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
²ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990

Вопрос о возникновении и природе магнитоупорядоченного состояния в немагнитной матрице ZnO в настоящее время остается открытым. Существующие теоретические и экспериментальные исследования указывают на то, что обменные взаимодействия в данном оксиде реализуются с участием подвижных носителей заряда и в значительной степени определяются наличием собственных дефектов (вакансий и междоузельных ионов) [1]. Основными факторами, от которых зависит степень собственной дефектности полупроводников, являются условия получения и микроструктурные характеристики. Ранее было показано,



что ZnO и твердые растворы на его основе, полученные с использованием прекурсорных технологий, характеризуются высоким содержанием собственных дефектов и проявляют выраженную фотокаталитическую активность в видимом диапазоне спектра [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических и магнитных свойств нанодисперсного ZnO

и твердых растворов $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, синтезированных из прекурсоров различного состава. В качестве прекурсоров использованы комплексные соединения цинка, включающие органические лиганды: формиат

$Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, глицеролат $Zn(OCH_2OCH_2CH_2O)$ и гликолят $Zn(OCH_2CH_2O)$. Также были получены аналогичные комплексы, в которых часть цинка замещена на железо. Все перечисленные соединения прокачивали на воздухе при $400^\circ C$ в течение 3 часов (способ синтеза 1, 3, 4). Помимо этого образцы $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ были обработаны в установке для термогидролиза при $350^\circ C$ (способ 2). Продукты термолитза всех прекурсоров представляют собой ZnO со структурой вюртцита (пространственная группа $P6_3mc$). Синтезированные твердые растворы $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ наследуют морфологию кристаллопрещественников (рис.1). Видно, что все продукты термолитза в зависимости от природы прекурсора и условий термообработки существенно отличаются строением поверхности и размером агломератов.

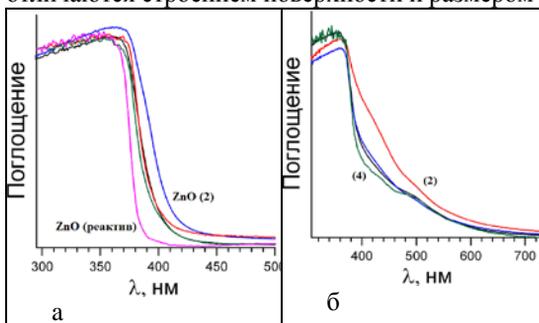


Рис.2. Спектры оптического поглощения UF-Vis:

а – ZnO (варианты синтеза);

б – $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$

ны ZnO (2) – 3.10 эВ) и $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (ширина запрещенной зоны $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (2) – 3.00 эВ). Для сравнения, ширина запрещенной зоны коммерческого ZnO – 3.24 эВ (рис.2). В спектрах ЭПР всех образцов ZnO присутствует узкий симметричный сигнал лоренцевой формы с g-фактором 2.002 ($\Delta H = 3.5$ Гс), который относится к однозарядным кислородным вакансиям V_O^\square [3]. Наибольшим количеством таких дефектов характеризуется образец ZnO (1), полученный термолитзом на воздухе формиата $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Спектры ЭПР $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ также имеют ряд характерных особенностей, зависящих от способа получения. Спектр образца, полученного термогидролизом смешанного формиата $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ представляет собой одиночную симметричную линию с $g=2.0$, близкую по форме к лоренцевой линии. Данный сигнал относится к ионам железа Fe^{3+} . Спектры остальных образцов $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$

Исследованы спектры поглощения в УФ и видимом диапазонах спектра образцов ZnO и $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$. Наибольшее смещение края фундаментального поглощения в видимую область наблюдается в образце (2), полученном при термогидролизе $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (ширина запрещенной зоны

асимметричны и имеют уширенное низкополевое крыло. Подобная форма линии характерна для ферромагнитных кластеров. Формирование спиновых кластеров из ионов Fe^{3+} в $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ (1, 3, 4) мы связываем с наличием собственных дефектов в этих образцах. На рис.3 представлены кривые намагничивания при температуре 5К твердых растворов $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$, полученных из разных прекурсоров. Для образцов $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ (1, 2, 4) зафиксировано проявление ферромагнитных свойств, усиливающихся при переходе от образца (4), синтезированного термоллизом глицеролата (значение намагниченности насыщения $M_S = 2.6$ emu/g), к образцу (2), полученному термогидролизом $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M_S = 5.0$ emu/g).

Таким образом, способ синтеза оксида цинка и твердых растворов на его основе оказывает существенное влияние на структурные, оптические и магнитные характеристики образцов. Подбор прекурсора позволяет контролировать морфологию, размеры частиц и дефектную структуру синтезируемого материала. Наиболее перспективным прекурсором для получения твердого раствора $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ на основе нанодисперсного оксида цинка с наименьшей шириной запрещенной зоны и максимальной намагниченностью в области низких температур является $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, термическое разложение которого осуществляется в атмосфере паров H_2O .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-02908-а) и проекта РАН (№ 15-9-3-31).

1. A. Samariya, R.K. Sigal et al. // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 123. P. 678-684.
2. М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, и др. // Теорет. и эксперим. Химия. 2012. Т. 48. С. 139.
3. L.S. Vlasenko, Appl. Magn. Reson. 2010. 39. P. 103.

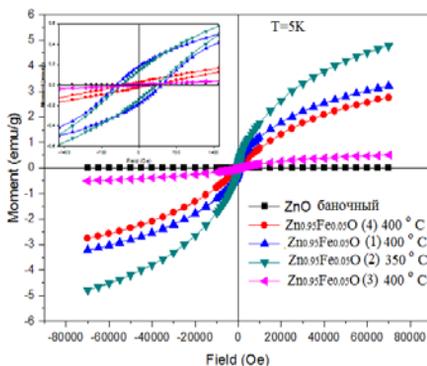


Рис.3. Кривые намагниченности твердых растворов $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ при 5 К

ЯМР В ГИДРАТИРОВАННЫХ ФТОР-ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТАХ $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$

Т.А. Денисова¹, И.Е. Анимица², Я.В. Бакланова¹, М.Д. Целовальников²

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

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

В работе помощью метода MAS ЯМР ^{19}F и 1H проведено исследование локального окружения ионов фтора и водорода в структуре фтор-замещенных ниобатов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$. Обнаруженный сдвиг линий ЯМР ^{19}F в область высоких полей с ростом содержания фтора в образцах свидетельствует об увеличении экранирования ядер ^{19}F , что может быть следствием уменьшения параметров кристаллической решетки ниобата в соответствии с данными РФА. С повышением температуры наблюдается сужение сигнала ЯМР и его сдвиг в область слабых полей, что обусловлено возникновением термостимулированной подвижности ионов фтора.

Спектры MAS ЯМР 1H гидратированных форм образцов $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$ имеют сложный вид в результате суперпозиции нескольких компонент. Линия с величиной изотропного химического сдвига $\sigma_{iso} = 5.8$ м.д. отнесена к протонам ОН-групп, связанных сильной водородной связью. Изолированным ОН-группам соответствует узкий сигнал при 1.78 м.д. Промежуточное положение занимают протоны ОН-групп, ответственные за наличие резонансной линии с $\sigma_{iso} = 3.45$ м.д. С увеличением концентрации фтора в гидратированных оксифторидах наблюдалось уменьшение интенсивности всех линий ЯМР, но наиболее существенно падает интенсивность сигнала при $\sigma_{iso} = 5.8$ м.д., тогда как доля протонов изолированных ОН-групп возрастает. Можно заключить, что замещение ионов кислорода на ионы фтора приводит к нарушению системы водородных связей в структуре ниобата. Увеличение температуры приводит к сужению и усреднению линий ЯМР вследствие переноса протонов между различными типами ОН-групп. Наиболее заметным сужением становится для состава с $x=0.5$, что свидетельствует о более эффективном протонном обмене. Таким образом, установлено, что частичное замещение ионов кислорода на фторид-ионы в $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11-0.5x}F_x$ приводит к увеличению доли подвижных протонов в гидратированных фазах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фундаментальных и поисковых научных исследований, выполняемых в рамках соглашения о сотрудничестве УрФУ и УрО РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЕЙ

А.В. Дмитриев, К.А. Железников, Л.В. Ермакова,
Д.Г. Келлерман, Е.В. Владимировна

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

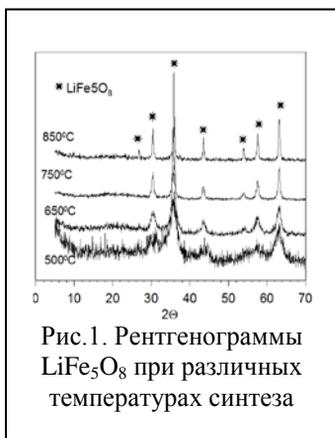


Рис. 1. Рентгенограммы LiFe_5O_8 при различных температурах синтеза

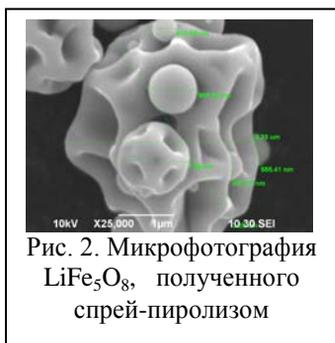


Рис. 2. Микрофотография LiFe_5O_8 , полученного спрей-пиролизом

Метод пиролиза аэрозолей (спрей-пиролиз) в последнее время широко применяется для получения высокодисперсных материалов [1]. В настоящей работе этот метод был использован для синтеза феррита лития LiFe_5O_8 , который представляет большой интерес для многочисленных магнитных приложений. В качестве прекурсоров были взяты растворы нитратов лития и железа (1:5). Рассматривалась возможность интенсификации процесса образования конечной фазы путем внесения в раствор определенных количеств карбамида.

Показано, что уже при температуре синтеза 500°C образуется магнитная фаза со структурой шпинели. По мере повышения температуры степень кристалличности продукта увеличивается.

Полученные частицы LiFe_5O_8 представляют из себя микросферы различного размера, которые могут образовывать агломераты. В работе обсуждается влияние условий синтеза на форму и размер частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН в рамках проекта №15-6-3-18.

1. Gurav A., Kodas T., Pluym T., Yun Xiong. // *Aerosol Science and technology*. 1993. V. 19. P. 411–452.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА ОКСИДЫ ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРЕКУРСОРНЫМ МЕТОДОМ СИНТЕЗА

Т.В. Дьячкова, А.П. Тютюнник, Ю.Г. Зайнулин
О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников

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

Первые сведения о кубической модификации оксида цинка относятся к 1962 году. Авторы работы [1] получили фазу высокого давления ZnO с кубической структурой типа NaCl при давлениях свыше 10 ГПа. В качестве катализатора был использован насыщенный хлорид аммония. Однако из-за очень медленной скорости фазового перехода максимальный выход кубического ZnO составил всего 30% в результате 48-часового эксперимента. Невозможность получения чистой фазы авторы объяснили отсутствием закалки под давлением [1]. В последующие годы появилось большое число работ, посвященных изучению кинетических особенностей процессов зарождения и роста кубической фазы (RS) в родительской вюртцитной фазе ZnO (WZ) в зависимости от давления и температуры. В результате было показано, что давление, температура и размер не являются единственными факторами фазового превращения WZ→RS. Кроме того, авторы работы [2] указывают, что оно может быть связано с большой плотностью дефектов в исходном оксиде цинка ZnO (WZ). С этой точки зрения очень перспективными являются оксиды цинка ZnO, полученные прекурсорным методом синтеза. В качестве прекурсоров были взяты соли органических кислот: карбоксилаты, алкоксиды и гидроксиды цинка. Синтез проводили путем их нагревания на воздухе при 450°C в течение 2 часов. Было показано, что параметры решетки оксидов цинка практически не зависят от состава исходного прекурсора, однако форма и размер кристаллитов сильно отличаются друг от друга, т.к. продукты термолитиза прекурсоров наследуют морфологию кристаллов предшественников. Собственные кристаллические дефекты, вызывающие зарядовые и спиновые перераспределения электронной плотности в структуре полупроводникового оксида ZnO, ответственны за реализацию в нем магнитоупорядоченного состояния. При температуре 5 К для всех изученных образцов зафиксировано проявление слабых ферромагнитных свойств [3]. Эксперименты по термобарической обработке (P = 5 ГПа, T = 700 °C, в течение 30 мин) проводили в стандартной камере высокого давления типа «тороид» с использованием платиновой фольги в качестве изолирующей прокладки. Даже такие

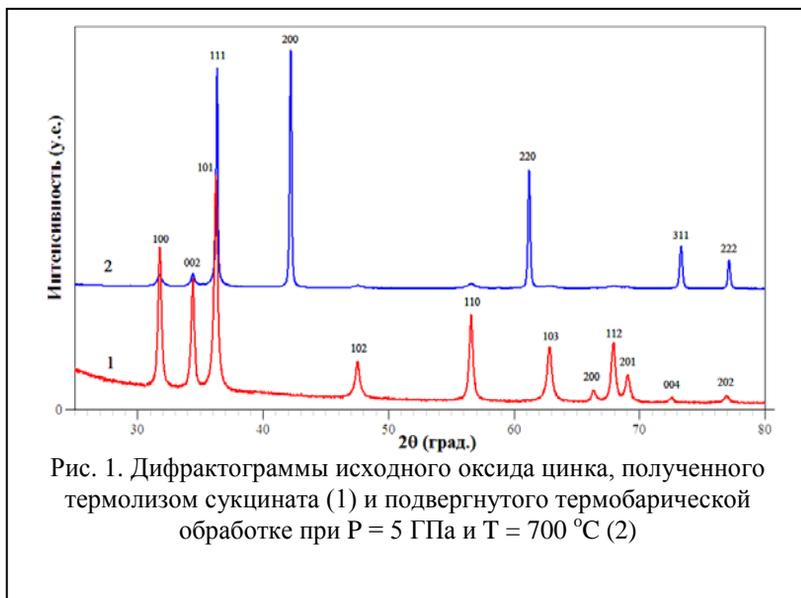


Рис. 1. Дифрактограммы исходного оксида цинка, полученного термолизом сукцината (1) и подвергнутого термобарической обработке при $P = 5$ ГПа и $T = 700$ °С (2)

достаточно “мягкие” условия обработки приводят к тому, что морфология оксидов резко изменяется и имеет общую тенденцию превращения в кристаллиты неправильной формы. Практически все образцы сохраняют структуру вюрцита с уменьшенными параметрами решетки. В образцах, полученных из гликолята, ацетата и сукцината цинка появляется кубическая фаза (RS). Однако на этом фоне особенно выделяется образец ZnO, полученный термолизом сукцината цинка при температуре 450 °С, который почти полностью переходит в кубическую структуру (рис. 1). На настоящий момент оценены параметры решетки закаленных фаз высокого давления и исследована их морфология. Планируется изучение магнитных характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-02908-а).

1. Bates C.H., White W.B., Roy R. // Science. 1962. V. 137. P. 993.
2. C.S. Tiwary, D. Vishnu, A.K. Kole et al. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 126–137.
3. Гырдасова О.И., Красильников В.Н., Дьячкова Т.В. и др. – «Упрочнение в минералах и сплавах» ОДРО-18, Москва-Ростов на Дону, 5-10 сентября 2015 г. Труды симпозиума. 2015г. Вып. 18. Том 1. С. 115-119.

СИНТЕЗ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ И НАНОТРУБОК СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ

А.Н. Еняшин¹, O. Brontvein², L. Houben^{2,3}, M. Levy², J.M. Gordon⁴,
R. Tenne², D. Feuermann⁴

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

²Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel

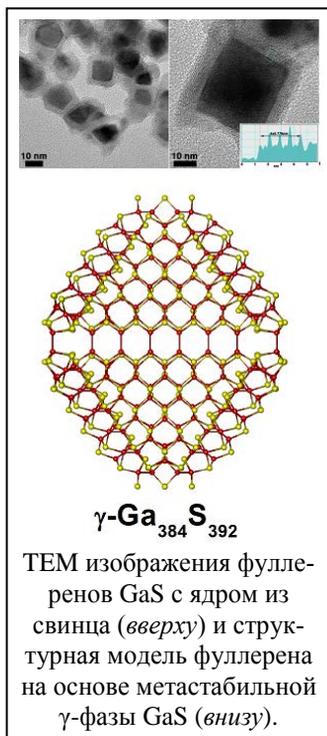
³Ernst Ruska Center, Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany

⁴Ben-Gurion University of the Negev, Sede Boqer Campus 84990, Israel

Методом испарения в пучке концентрированного солнечного света и последующего соосаждения сульфида галлия и свинца синтезированы новые типы наночастиц типа «ядро@оболочка» Pb@GaS, а также полые GaS частицы квазисферической, полиэдрической или нанотрубчатой морфологии. Структурный и химический анализ методами ТЕМ позволил предположить механизм образования таких наночастиц.

Первопринципным DFT методом проведены расчёты трёх полиморфов GaS. Это выявило возможный тип структурных дефектов, которые могли бы обуславливать полиэдрическую морфологию GaS. Методом DFT в приближении сильной связи осуществлено моделирование непосредственно наночастиц GaS. Все наноструктуры GaS оказываются полупроводниками независимо от размеров, полиморфизма и морфологии.

Experimental research was supported by Israel Science Foundation First Program Grant No. 469/11, the Israel National Nano-Initiative, the H. Perlman Foundation, the Irving and Azelle Waltcher Foundations in honor of Prof. M. Levy, and the Irving and Cherna Moskowitz Center for Nano and Bio-Nano Imaging. Работа А.Е. поддержана проектом УрО РАН 15-9-3-34.



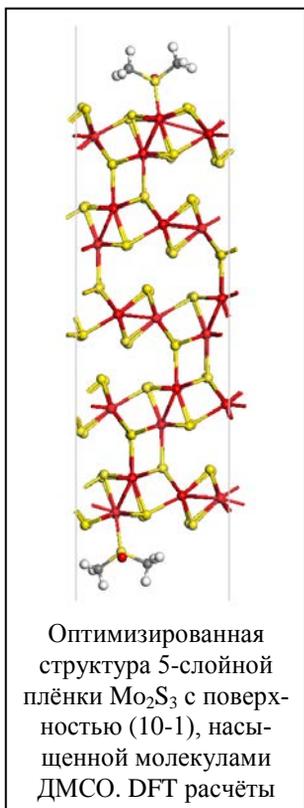
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНОК СЕСКВИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

А.Н. Еняшин¹, М.Н. Козлова², В.Е. Фёдоров²

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

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

С использованием метода функционала электронной плотности проведены расчёты параметров решётки, оценены энергии образования в зависимости от типа поверхности, стехиометрии и толщины (1-5 молекулярных слоёв), а также проанализирована электронная структура тонких плёнок Mo_2S_3 , наблюдающихся в процессе эксфолиации в органическом растворителе или воде.



Обнаружено, что устойчивость всех типов плёнок возрастает с увеличением толщины, а наиболее устойчивыми оказываются стехиометрические плёнки, эксфолированные из кристалла вдоль плоскостей (10-1).

Анализ электронной структуры этого типа плёнок как с чистой, так и модифицированной молекулами воды или ДМСО поверхностью позволяет утверждать, что электронные свойства и собственная проводимость металлоподобного Mo_2S_3 практически не будут зависеть от толщины и химической модификации поверхности и останутся такими же, как для кристалла.

Таким образом, наблюдаемая экспериментально низкая (по сравнению с кристаллом) проводимость плёнок Mo_2S_3 должна быть обусловлена преимущественно плохим контактом из-за адсорбированных молекул растворителя между электродом и образцом.

М.К. и В.Ф. благодарят за поддержку РНФ (проект № 14-13-00674). Работа А.Е. поддержана бюджетным проектом УрО РАН 15-9-3-34.

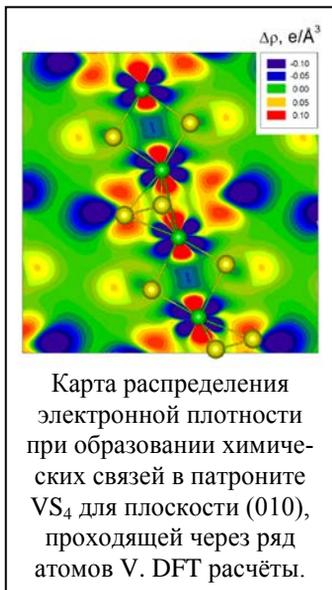
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СУЛЬФИДОВ ВАНАДИЯ И НИОБИЯ

А.Н. Еняшин¹, М.Н. Козлова², В.Е. Фёдоров²

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

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

В рамках метода функционала электронной плотности проведены расчёты параметров решётки, зонной структуры и ряда характеристик химической связи для квазиодномерных соединений с пайерлсовским искажением молекулярных цепочек - известных кристаллов VS_4 , NbS_3 и $\alpha-NbCl_4$, а также гипотетических NbS_4 со структурой VS_4 и VS_3 со структурой NbS_3 . Все соединения оказываются полупроводниками, в которых прифермиевский край валентной полосы образован преимущественным вкладом d-состояний металла, отвечающих за формирование соответствующих d^1-d^1 связей.



Карта распределения электронной плотности при образовании химических связей в патроните VS_4 для плоскости (010), проходящей через ряд атомов V. DFT расчёты.

Сравнительный анализ электронной структуры всех соединений позволяет сделать вывод о роли гибридизации состояний металл-серы и величине переноса заряда с металла на дисульфидные лиганды в устойчивости соединений. Неустойчивость структуры патронита NbS_4 объясняется более слабой гибридизацией $Nb4d$ и $S3p$ орбиталей и менее выраженном переносе заряда с атомов металла на атомы лигандов по сравнению с VS_4 и $NbCl_4$. Дестабилизация кристаллической решётки VS_3 объясняется излишне доминирующим перекрыванием $V3d$ и $S3p$ орбиталей, приводящем к антисвязывающему характеру перекрываний заполненных $V3d$ состояний.

М.К. и В.Ф. благодарят за поддержку РФФ (проект № 14-13-00674). Работа А.Е. поддержана бюджетным проектом УрО РАН 15-9-3-34.

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ ФЕРРИТА ЛИТИЯ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА

К.А. Железников, Е.В. Шалаева, Е.В. Заболоцкая, Д.Г. Келлерман
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Феррит лития существует в двух полиморфных модификациях: упорядоченной (α , Пр.гр. R_4332) и разупорядоченной (β , Пр.гр. $Fd3m$), которые различаются распределением ионов металлов по позициям структуры шпинели [1]. Высокое значение температуры Кюри и намагниченности, квадратная петля гистерезиса и термическая стабильность LiFe_5O_8 делают возможным его применение как материала для сердечников трансформаторов, антенн, устройств магнитной записи и т.д. Кроме того феррит лития представляет интерес как материал для магнитной компоненты мультиферроиков и магнитных жидкостей [2]. Кроме того LiFe_5O_8 рассматривается как катодный и анодный материал для ХИТ [3-4].

Объектом данного исследования является феррит лития, полученный глицин-нитратным способом и содержащий значительное количество остаточного углерода. В работе рассмотрены этапы формирования оксидных частиц в углеродной матрице, сопоставляются изменения морфологии и магнитных свойств при увеличении температуры отжига.

Методами РФА (Shimadzu XRD-7000) и ТГА (Setaram Evolution 1750) показано, что на начальных стадиях термообработки в образцах обнаруживаются остатки глицина, который в дальнейшем разлагается с образованием аморфного углерода. Кристаллизация LiFe_5O_8 начинается при ~ 300 °С. Этот процесс сопровождается удалением углерода преимущественно в виде CO_2 .

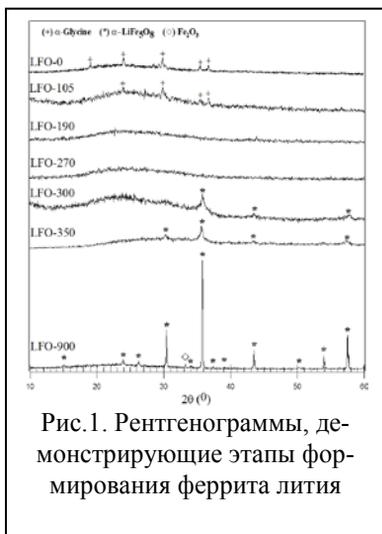


Рис. 1. Рентгенограммы, демонстрирующие этапы формирования феррита лития

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM- 200CX) проведено детальное исследование микроструктуры

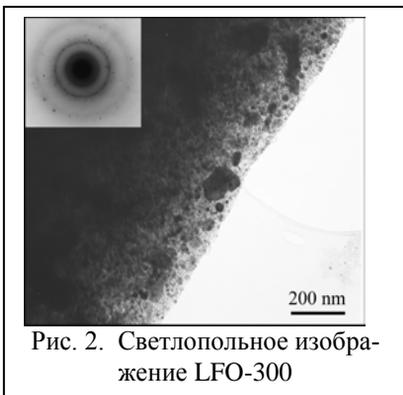


Рис. 2. Светлопольное изображение LFO-300

следует, что вплоть до 270 °С образцы парамагнитны. Этот факт указывает на отсутствие в образце магнитной шпинельной фазы. Формирование магнитной фазы в диамагнитной углеродной матрице начинается с 300°С и интенсифицируется с повышением температуры отжига. Чем выше температура отжига, тем больше значение намагниченности насыщения.

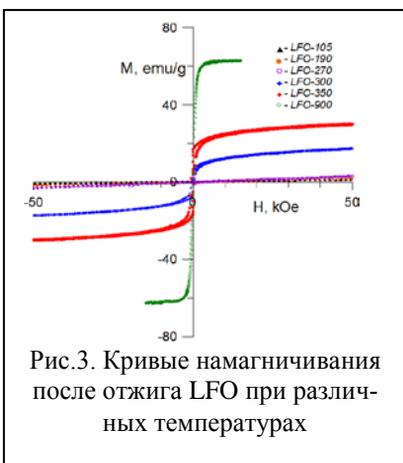


Рис.3. Кривые намагничивания после отжига LFO при различных температурах

образца, отожженного при 300 °С (LFO-300). Обнаружено, что LiFe_5O_8 на начальных стадиях кристаллизации присутствует в двух модификациях: термодинамически стабильной упорядоченной и высокотемпературной разупорядоченной. Оксидная фаза формируется в матрице углерода, который, как установлено, находится как в аморфном состоянии, так и в форме графита.

Из результатов магнитных измерений (Cryogenic VSM-5T)

На начальных стадиях формирования феррита лития магнитные частицы изолированы друг от друга диамагнитной углеродной прослойкой. Для такой системы характерно суперпарамагнитное поведение, которое проявляется в расхождении температурных зависимостей намагниченности, измеренной после охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле H (FC). В то время как FC намагниченность сначала плавно увеличивается при понижении температуры, а затем сохраняет постоянную величину, для ZFC намагниченности характерен широкий максимум. Положение максимума коррелирует с температурой блокирования (T_{block}), которая связана с константой магнитной анизотропии (k_{eff}) и объемом частиц (V) выражением: $k_{\text{eff}} \cdot V = 25k_B \cdot T_{\text{block}}$. Ниже T_{block} энергия магнит-

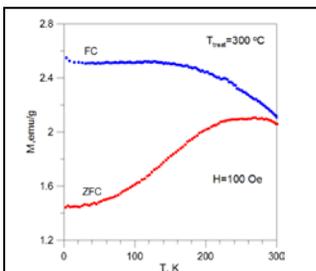


Рис. 4. Суперпарамагнитное поведение LFO-300

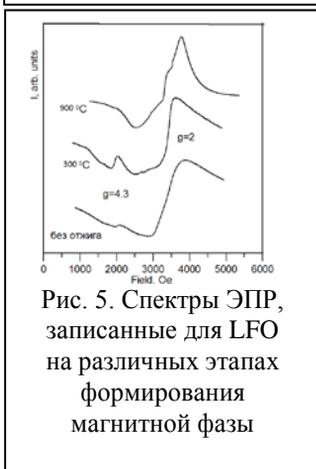


Рис. 5. Спектры ЭПР, записанные для LFO на различных этапах формирования магнитной фазы

ной анизотропии превышает термическую и поэтому выстраивание магнитных моментов в направлении приложенного магнитного поля блокируется. Рассматривая частицы LiFe_5O_8 как сферические и принимая $k_{\text{eff}} = 9000 \text{ J/m}^3$ [6], а $T_{\text{block}} = 275 \text{ K}$ (Рис. 4), получаем, что средний размер частиц в LFO-300 составляет 35 nm. Как следует из данных микроскопии, эти малые частицы объединены в агломераты.

Эволюция магнитных свойств при формировании феррита лития фиксируется также методом ЭПР. Спектры ЭПР получены на спектрометре CMS 8400 в X-диапазоне ($f = 9.4 \text{ ГГц}$) при комнатной температуре. В работе проанализированы сигналы от ионов трехвалентного железа, находящегося в парамагнитной, суперпарамагнитной и ферромагнитной фазах, а также от углеродных кластеров с sp^2 -гибридизацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН в рамках проекта №15-6-3-18.

1. P. B. Braun // Nature. 1952. V. 170, P. 1123-1127.
2. H.M. Widatallah, C. Johkson, F. Berry, M. Pekala, //Solid State Commun. 2001. V. 120. P.171-174.
3. P. Prohini, M. Carewska, S. Loreti, C. Minarini, S. Passerini, Int. J. of Inorganic Materials. 2000. V. 2. P. 365-370.
4. W. Zhou, Y. Wang, L. Zhang, G. Song and S.Cheng, Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 5061-5068.
5. H. Yang, Z. Wang, L. Song, M. Zhao, J. Wang, H. Luo. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V.29. P. 2574-2578.

СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Д.А. Жеребцов¹, Д.М. Галимов¹, Г.Г. Михайлов¹

¹*Южно-Уральский государственный университет,
просп. им. Ленина, 76, г. Челябинск, 454080*

В тройных системах типа «вода-масло-ПАВ» возможно упорядочение жидкости в лиотропные жидкокристаллические фазы либо в устойчивые микроэмульсии. Если фаза «масла» состоит преимущественно из органического мономера, то его возможно перевести в полимер, после чего удалить остальные компоненты. В результате получается твердое нанопористое тело. Такая организация материала придает ему ряд новых свойств: высокая пористость, высокоразвитая площадь поверхности, высокая проницаемость для газов и жидкостей.

Известно, что фурановые полимеры при прокаливании дают высокий выход стеклоуглерода, таким образом, при обжиге нанопористого полимера получают углеродный наноматериал, перспективный для электродов топливных ячеек, электродов электролитических конденсаторов, сенсоров, адсорбентов, носителей катализаторов, фильтрующих элементов.

Размер пор новых материалов бимодальная и составляет 1,5-50 нм и 500-6000 нм, что обуславливает удельную площадь поверхности до 250 м²/г и одновременно быстрый доступ газов и жидкостей по крупным порам (Рисунок). Уникальной чертой новых материалов является однородность распределения размеров и формы нанопор, что неосуществимо для природных адсорбентов (активированных углей и т.д.). Чрезвычайно важно то, что на этапе синтеза регулированием соотношения компонентов мономер-ПАВ-растворитель возможно плавно регулировать размер пор.

Кроме того, ни один из известных адсорбентов (кроме активированных углей) не обладает высокой электропроводностью. Поэтому в области электрохимических применений новые материалы наиболее перспективны.

Новые материалы, в отличие от активированных углей, возможно, во-первых, формовать в готовые конструкционные элементы (трубы, стаканы, диски, оболочки), и, во-вторых, вводить некоторые катализаторы в раствор мономера для получения более однородного распределения катализатора и его более эффективного использования.

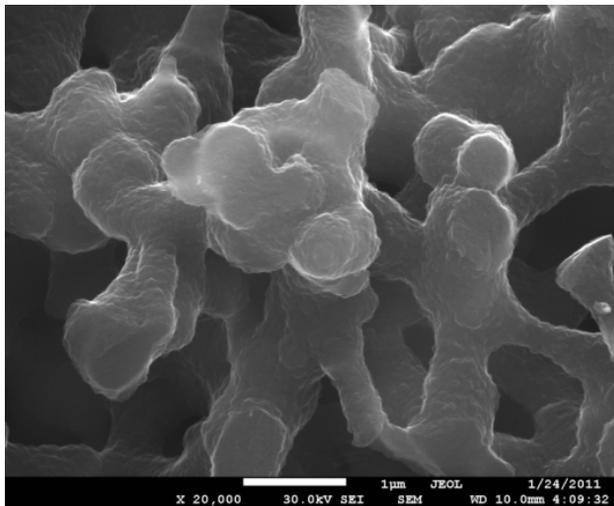


Рис. Стеклоуглеродный наноматериал с открытой пористостью

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ, ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОРОТКОЖИВУЩИЕ ЭКСИТОНЫ В ДИОКСИДЕ ТИТАНА

В.П. Жуков

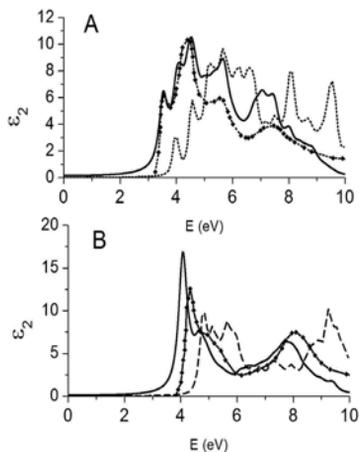
*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
Первомайская 91, 620990, Екатеринбург*

Одним из важнейших направлений современной теоретической физики твердого тела является развитие методов расчета оптических характеристик твердых тел. Обычно такие расчеты базируются на первопринципных вычислениях диэлектрической функции (ДФ). Был разработан и реализован в виде компьютерных программ ряд методов расчета ДФ. Наиболее часто расчеты ДФ выполняются в модели независимых частиц (МНЧ) на основе вычислений зонной структуры методами теории функционала электронной плотности (ФЭП). Более совершенные методы расчета были разработаны на базе многочастичной теории твердого тела. Вероятно, наиболее эффективным из них является т.наз. GW-метод, который позволяет исправить ряд погрешностей теории ФЭП, в частности, недооценку ширины запрещенной щели в полупроводниках, а для некоторых объектов также вычислять времена жизни квазичастиц, т.е. электронов и дырок, в возбужденных состояниях. В отличие от МНЧ, в GW-подходе учитывается межэлектронное взаимодействие путем включения динамически экранированного кулоновского потенциала в приближении случайных фаз (ПСФ). Однако, электрон-дырочное взаимодействие пренебрегается, поэтому на базе GW невозможна оценка экситонных эффектов в оптических спектрах. Наиболее совершенный метод расчета диэлектрической функции реализуется в подходе, основанном на уравнении Бете-Солпитера (УБС), в котором могут быть учтены как межэлектронные, так и электрон-дырочные взаимодействия, т.е. и экситонные эффекты.

Существенным обстоятельством является то, что по мере возрастания степени совершенства метода резко возрастают требования к компьютерным ресурсам, необходимым для расчетов, из-за чего расчеты для сложных систем могут оказаться нереализуемыми, т.е. необходимо знать, на каком уровне приближений могут быть получены хорошие расчетные данные. Между тем, для некоторых классов химических соединений, в частности, широкозонных полупроводниковых оксидов переходных элементов, выполненные ранее GW и BSE-расчеты недостаточны для оценки точности получаемых в таких расчетах результа-

тов. В связи с этим, мы выполнили в качестве примера расчеты зонной структуры и ДФ для двух полиморфов диоксида титана TiO_2 -анатаза и рутила, являющихся основой ряда эффективных фотокатализаторов.

Вычисления выполнялись с использованием комплекса программ VASP [1], реализующего псевдопотенциальные расчеты зонных состояний в базе плоских волн, GW-расчеты собственно-энергетического потенциала, поправок к энергиям зон и расчеты диэлектрической функции в приближениях МНЧ, ПСФ и УБС. Учет GW-поправок к энергиям зон приводят к существенному улучшению электронной зонной структуры. Так, величины прямых запрещенных зон для анатаза и рутила становятся равными 4.05 и 3.47 эВ, в хорошем соответствии с экспериментом. Наиболее полное представление о точности расчетов дает рисунок, в котором приведены энергетические зависимости мнимой части диэлектрической функции рутила, рассчитанные в приближениях ПСФ (штриховые линии), УБС (сплошные линии) и соответствующие экспериментальные данные (кривые с ромбами, [2,3]).



Панели А соответствуют значениям вдоль кристаллографических осей a , а панели В – вдоль оси c . Видно, что результаты УБС-расчетов для рутила находятся в хорошем соответствии с экспериментом. В то же время, результаты ПСФ-расчетов гораздо хуже соотносятся с данными эксперимента. Отсюда следует, что учет электрон-дырочного взаимодействия, реализуемый в методе УБС, существенно необходим для получения хороших значений ДФ.

Наиболее значимым физическим выводом является то, что учет электрон-дырочного взаимодействия приводит к появлению пиков мнимой части диэлектрической функции в интервале от 3.5 до 4 эВ, которые, следовательно, соответствуют экситонным состояниям. Однако, в отличие от хорошо известных экситонных состояний в рутиле ниже дна зоны проводимости, данные экситонные состояния являются короткоживущими, т.к. согласно первопринципным расчетам [4] время электрон-фононной релаксации возбужденных электронов внутри зоны проводимости анатаза и рутила составляет несколько десятков фемтосекунд.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-17-3-44).

1. <https://www.vasp.at>
2. T.E. Tiwald and M. Schubert. // Proceedings of SPIE Vol. 4103 (2000).
3. N.Hosaka, T. Sekiya, C. Satoko and S. Kurita // 1997 J. Phys. Soc. Japan, V. 66, p. 877 (1997).
4. V.P. Zhukov and E.V. Chulkov // J. Phys.: Cond. Matter. V.22. P. 435802. (2010).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ

В.П. Жуков

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
Первомайская 91, 620990, Екатеринбург*

Поиск фотокатализаторов разложения болезнетворных бактерий и вредоносных химических соединений, а также получения водорода методом фотолиза воды под действием солнечного света является одним из актуальных направлений современной физико-химии. Весьма перспективными в этом отношении являются полупроводниковые оксиды, такие как оксид цинка, а также полиморфы диоксида титана, анатаза и рутил. Чистые оксиды данного вида поглощают незначительную ультрафиолетовую солнечного излучения, поэтому проводятся многочисленные работы, направленные на создание фотокатализаторов, эффективно поглощающих видимую область солнечного света. Одним из перспективных направлений таких исследований является поиск методов активизации путем допирования полупроводниковых оксидов, в первую очередь анатаза, непереходными и переходными элементами.

Поглощение видимого света в оптических фотокатализаторах может привести к появлению дырок в валентной зоне, что стимулирует окислительные фотохимические реакции в среде, окружающей фотокатализатор, а также возбужденных электронов в зоне проводимости, что стимулирует восстановительные реакции. Наличие поглощения в видимой области является необходимым, однако, не всегда достаточным условием высокой фотокаталитической активности. Причиной этого является наличие в объеме фотокатализатора ряда процессов, конкурентных процессам переноса активных электронов и дырок в реакционную среду. Таковыми являются в первую очередь процессы потери поглощенной энергии в результате ее передачи фононам или электрон-дырочной рекомбинации, а также процессы захвата фотокаталитически активных электронов и дырок на примесях.

В связи с этим, в ряде наших работ [1-3] были выполнены исследования «из первых принципов» электронной зонной структуры, оптических характеристик допированного анатаза и оксида цинка, разработаны методики и выполнены исследования процессов релаксации электронов и дырок за счет передачи энергии фононам, а также процессы

безрадиационного и радиационного захвата электронов и дырок на примесях.

Методика расчета характеристик процессов релаксации основана на уравнении Больцмана, учитывающем на первопринципном уровне эмиссию и поглощение фононов, а также эффект образования электрон-дырочных пар за счет внешнего источника. Методика позволяет вычислять мгновенную функцию распределения носителей в валентной зоне и зоне проводимости в результате поглощения света и квазистационарную функцию распределения, являющуюся следствием баланса процессов, учтенных в уравнении Больцмана. Вычисляются также среднее время генерации одного фонона и полное время перехода электронов на дно зоны проводимости и дырок на потолок валентной зоны.

Расчеты, проведенные для анатаза, рутила, оксида цинка и нитрида галлия показали, что переход возбужденных носителей на края их зон происходит за время не более нескольких сотен фемтосекунд. Однако, квазистационарные функции распределения, наряду с известными главными частями у краев зон имеют также «хвосты», простирающиеся на несколько эВ вглубь валентной зоны или выше дна зоны проводимости. Присутствие «хвоста» дырочной функции распределения позволяют объяснить наличие спектральной зависимости скорости ряда фотоокислительных реакций, выявленное в работах [4].

Методика расчета скорости захвата на примесях основана на теории возмущений. Она включает учет как прямых, так и обменных Оже-процессов передачи энергии от возбужденных электронов ко вторичным электрон-дырочным парам. Вероятности процессов передачи вычисляются с использованием динамически экранированного потенциала межэлектронного взаимодействия, который вычисляется в рамках приближения случайных фаз. Выполнены расчеты скоростей связывания возбужденных электронов и дырок на примесях бора, углерода, азота а анатазе. Показано, что при допировании бором или углеродом наиболее вероятными являются процессы связывания электронов с примесным атомом, а при допировании азотом - процессы связывания дырок. Локализация дырок на состояниях азота соответствует ряду экспериментов, в которых было обнаружено замедление фотоокисления пропанола на N-допированном анатазе при возрастании концентрации азота [5], а также результатам изучения процессов переноса носителей при фоторазложении этиленгликоля на N-допированном анатазе [6].

Методика расчета скоростей радиационного захвата возбужденных электронов на примесях основана на сочетании первопринципного подхода к расчетам матричных элементов вероятностей переходов и

классического описания фотонного поля в рамках модели Эйнштейна-Планка. Выполнены оценки вероятностей радиационного захвата электронов на примесях бора, углерода и азота в анатазе. Показано, что для примеси углерода данные вероятности пренебрежимо малы. Это является следствием как ограничений по локальной симметрии углеродных состояний, так и специфического положения углеродных состояний вблизи центра запрещенной зоны, которое соответствует пренебрежимо малому значению поля Эйнштейна-Планка.

Наиболее общий вывод, вытекающий из наших исследования электронной зонной структуры и процессов захвата на примесях в анатазе заключается в том, что допирование углеродом является более оптимальным способом усиления фотокаталитической активности, чем допирование бором, азотом или 3d-элементами. Данный вид допирования исключает возможность радиационного или безрадиационного захвата, а также захвата за счет эмиссии фононов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-17-3-44).

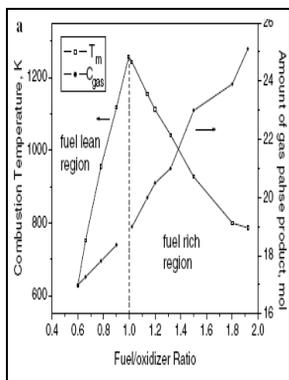
1. V.P. Zhukov and E.V. Chulkov // Phys. Status Solidi B. V. 249. P.1063-1071 (2012).
2. V.P. Zhukov, V.G. Tyuterev and E.V. Chulkov // J. Phys.: Condens. Matter, V. 24. P. 405802 (2012).
3. V.P. Zhukov, V.G. Tyuterev, E.V. Chulkov and P.M. Echenique // International Journal of Photoenergy, V. 2014. Article ID 738921. 11 pages (2014).
4. M.A. Grela, M.A. Brusa, and A.J. Colussi. // Journal of Physical Chemistry B, V. 101. P. 10986–10989 (1997), *ibid*, V. 103. P. 2614-2619 (1999), *ibid*, V. 103, P. 6400-6402 (1999).
5. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto // J. Phys. Chem. B. V. 107. 5483 (2003).
6. T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima // J. Phys. Chem. C. V. 111. P. 5259 (2007).

ВСЕ, ЧТО ВЫ ХОТЕЛИ УЗНАТЬ О SCS, НО СТЕСНЯЛИСЬ СПРОСИТЬ

В. Д. Журавлев, В.Г.Бамбуров, Ш.М. Халиуллин

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

В целях сокращения времени получения новых оксидных соединений в последние годы стали широко использовать окислительно-восстановительные реакции между органическими веществами - комплексонами и неорганическими солями - окислителями. Наиболее часто, в качестве первых применяют поливинилловый спирт, мочевины, глицин, лимонную кислоту и другие карбоновые кислоты, глюкозу и сахар. В качестве окислителей обычно выступают азотнокислые соли.



Идея первоначально была сформулирована J.J. Kingsley and K.C. Patil в 1988 году. Она заключалась в придании эндотермической реакции синтеза экзотермического характера путем добавления в нитратный раствор органического реагента в качестве «внутреннего топлива» [1]. Попутно выяснилось, что в процессе нагревания и выпаривания избытка воды из такого реакционного раствора формируется ксерогель, аналогичный ксерогелю, получаемому по методу Печини [2]. В итоге при достижении определенной температуры начиналась самоподдерживающаяся реакция горения.

Поскольку исходные компоненты были взяты в виде растворов, то метод получил название SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS (SCS) или метод горения растворов. Данным способом к настоящему времени синтезированы многие неорганические соединения, включающие как простые, так и сложные оксиды. Он стал популярным настолько, что синтетики довольствуются весьма формальными представлениями о возможностях метода, ограничиваясь эмпирически подобранными композициями, дающими устраивающий их результат. Цель доклада – расширить знания экспериментаторов о возможностях и ограничениях SCS.

1. Kingsley J.J. and Patil K.C. // Materials Letters. 1988. Vol. 6. No. 11-12. P. 427–432.
2. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Russkikh O.V., Ostroushko A.A. and Bamburov V.G. // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2015. Vol. 24. No. 2. P. 83–88.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ (*in situ*) МЕТОД В ИССЛЕДОВАНИЯХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ ПАРА И ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

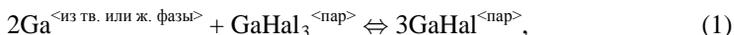
А.Ю. Завражнов, С.С. Березин, А.В. Косяков, К.К. Черненко
Воронежский госуниверситет, Университетская пл.1, Воронеж,
394006

Целью настоящей работы являлся поиск информативного и простого в подготовке эксперимента варианта статического тензиметрического метода, позволяющего количественно определять равновесные величины парциальных давлений и состав пара при относительно низких давлениях (10^1 - 10^4 Па).

В качестве искомого варианта реализации таких исследований был предложен способ, основанный на *in situ* сканировании электронных спектров поглощения пара при различных температурах для получения количественной информации о составе пара. Для практического осуществления этого способа использовали установку на базе монохроматора МДР-41, совмещенную с цилиндрической печью. В экспериментах в эту печь помещалась оптическая кварцевая кювета, содержащая исследуемые вещества. Описываемая установка позволяла сканировать абсорбционные спектры при температурах от 300 до 800°C в диапазоне длин волн 200 - 800 нм с шагом 0.01 нм и предельным разрешаемым спектральным интервалом 0.02 нм. Возможность использования метода тестировали при исследовании особенностей промежуточных фаз в системе Ga-Ni, а также – при исследовании равновесий в системах Ga-Cl и Ga-I. При этом летучие молекулярные формы, реализующиеся в двух последних системах, использовали в качестве вспомогательных компонентов при исследовании малолетучих фаз системы Ga-Ni. Полученные результаты сравнивались с литературными данными.

Для достижения цели последовательно изучались:

- температурные зависимости давления насыщенных паров тригалогенидов галлия и оптические характеристики этих паров,
- обратимое взаимодействие галлия с парами GaHal₃ (Hal = Cl, I):



- гомогенные равновесия, относящиеся к термической диссоциации тригалогенидов галлия (ненасыщенный пар) с образованием свободного галогена и низших галогенидов галлия,

- равновесие (1), где конденсированная фаза (или смесь фаз) представлена металлидами системы Ga-Ni (при таком взаимодействии никель в пар практически не переходит).

Во всех экспериментах в качестве исходного галогенсодержащего вещества использовался тригалогенид галлия, который при помощи специально разработанных методик вводился в оптическую кювету в микроколичествах 10^{-8} - 10^{-6} моль (10^{-6} - 10^{-4} г). Количество введенного галогена уточнялось после завершения оптического эксперимента в отдельном исследовании.

В ходе выполнения работы разработана и реализована методика спектрофотометрического исследования состава пара в различных равновесиях в широком температурном диапазоне (110° – 800°C), которая не уступает по точности манометрическим методикам. Данный способ обладает рядом дополнительных возможностей, позволяя отдельно определять парциальные давления для конкретных молекулярных форм, находящихся в паре. Важными особенностями обсуждаемой методики, является ее применимость к исследованию равновесий, в которых количества молекулярных форм в паре не меняются при смещении этих равновесий, а также системы, в которых величины парциальных давлений паров исследуемых форм достаточно малы ($< 10 - 100$ Па).

Так, на **рис. 1** представлены типичные спектры поглощения паров иодидов галлия при различных температурах для равновесия (1) в системе “Ga(чист., жид.) – ПАР (GaI+GaI₃)”. С учетом коэффициента мольной экстинкции эти данные позволяют определить концентрации и далее – парциальные давления паров иодидов и рассчитать, таким образом, константу K_p гетерогенного равновесия (1). Соответствующая температурная зависимость в координатах Аррениуса представлена на **рис. 2**. Из этого рисунка видно хорошее согласование литературных и наших данных по данной температурной зависимости. Аналогичная работа проведена и в отношении исследования равновесия (1) при NaI = Cl.

Кроме того, в настоящей работе на примере системы Ga-Ni нами показано, что при использовании в данном спектрофотометрическом способе метода вспомогательного компонента, открывается возможность исследования фазовых диаграмм бинарных систем с малолетучими фазами и изучения тонких особенностей областей гомогенности этих фаз.

1. Завражнов А.Ю., Турчен Д.Н., Гончаров Е.Г. и др. // *Журн. Неорганич. Химии*. 1998. Т. 43. №8. С. 1376-1380.
2. Kuniya Y., Chino T. // *Denki Kagaku (Technical Paper, Tokyo, Japan)*. 1972. V. 40. No. 12. P. 858-864.

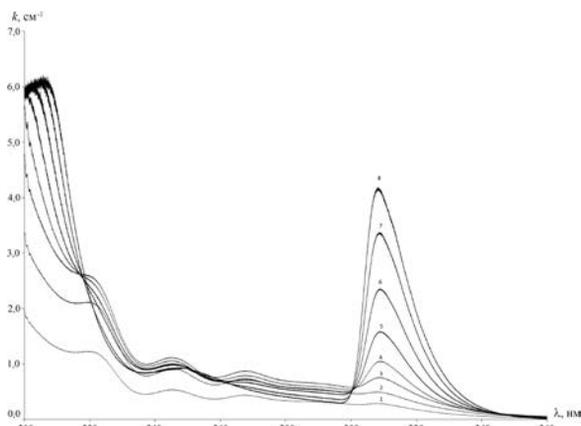


Рис. 1. Спектры насыщенного и ненасыщенного пара GaI_3 при исходной концентрации трииодида галлия $0,028 \text{ моль/м}^3$ и различных температурах: 1 – 128° , 2 – 137° , 3 – 147° , 4 – 156° , 5 – 166° , 7 – 184° , 8 – 194°C . Полоса поглощения с максимумом при $\lambda \approx 310 \text{ нм}$ соответствует форме GaI , прочие полосы – GaI_3

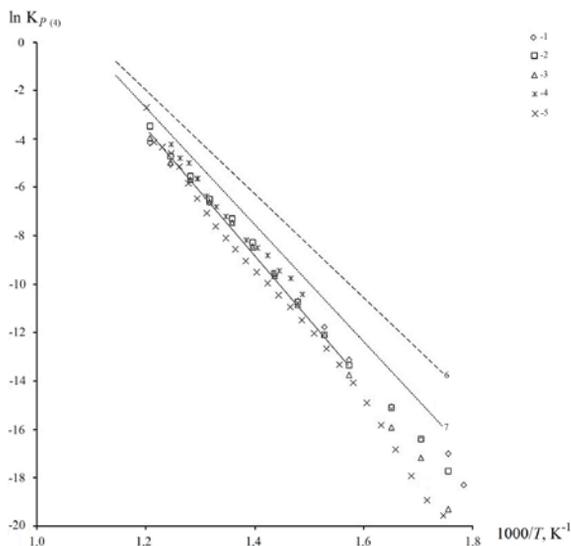


Рис. 2. Температурная зависимость константы $K_{p(4)}$ гетерогенного равновесия (4), полученная при исходных концентрациях трииодида галлия: 1, 2, 6 – $0,064$; 3 – $0,091$; 4 – $0,328$; 5 – $0,021 \text{ моль/м}^3$. Линии 6 и 7 – расчет по данным работ [12] и [8] соответственно

ГЕНЕЗИС СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.5$) В ПРИБЛИЖЕНИИ КОГЕРЕНТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

В.М. Зайнуллина¹, М.А. Коротин², В.Л. Кожевников¹

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

²ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН,

ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990

Нестехиометрические оксиды переходных металлов являются перспективными материалами для мембранных технологий выделения кислорода из воздуха и водородной энергетики. В частности, высокотемпературная кубическая фаза (ВКФ) $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.5$, может служить основой для недорогих и высокоэффективных технологий выделения кислорода из воздуха [1,2]. Имеющиеся экспериментальные данные указывают на существенную роль кислородной нестехиометрии δ в формировании транспортных, магнитных и др. свойств SrFeO_3 .

С целью описания экспериментальных характеристик $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ методом когерентного потенциала (CPA, coherent potential approximation) [3], реализованного в формализме температурных функций Грина в базе функций Ванье в рамках формализма LDA+U [4], изучен генезис электронного спектра и магнитных свойств ВКФ $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ с неупорядоченным расположением кислородных вакансий в зависимости от их концентрации. Рассмотрены варианты распределения кислородных вакансий: i. по всем кислородным позициям удвоенной кубической ячейки $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{6-2\delta}$ (модель I) и ii. с кислородными вакансиями только в экваториальных плоскостях железо-кислородных октаэдров (позиции кислорода O^b) в удвоенной кубической ячейке $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_2\text{O}_{4-2\delta}^b$ (модель II). Показано (Рисунок ниже), что линейное увеличение магнитного момента на ионах железа и практически монотонное уменьшение плотности состояний на уровне Ферми с ростом кислородной нестехиометрии в высокотемпературной фазе $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ определяется понижением заселенности кислородных позиций.

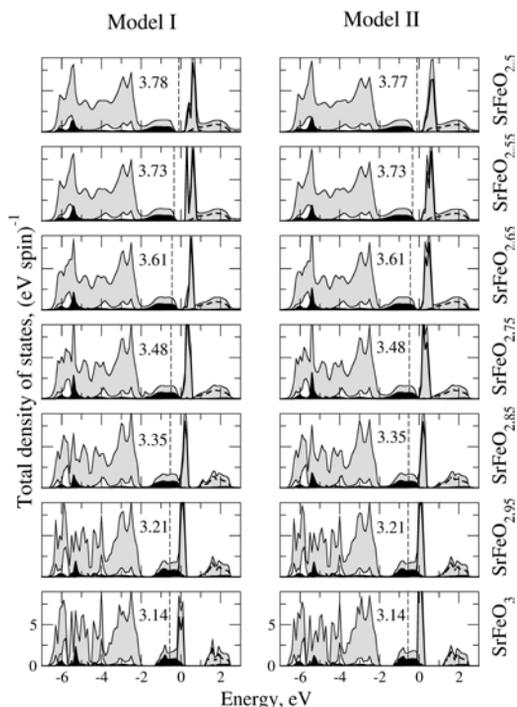


Рис. Полные и парциальные Fe3d-плотности состояний ВТФ SrFeO_{3-δ}, 0 ≤ δ ≤ 0.5, в структурных моделях I и II. Белым и черным цветом показаны состояния железа t_{2g}- и e_g-симметрии со спином вверх. Сплошной и пунктирной линиями представлены состояния железа t_{2g}- и e_g-симметрии со спином вниз. Уровень Ферми показан вертикальными штриховыми линиями. Значения вычисленных спиновых моментов на ионах железа приведены в μ_B.

1. Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Patrakeev M.V. et al. // J. Solid State Chem. 2000. V. 158. P. 320.
2. Patrakeev M.V, Markov A.A., Shalaeva E.V. et al. // Solid State Ionics 2013. V. 244. C. 17.
3. Korotin M.A., Skorikov N.A., Zainullina V. M. et al. // JETP Lett. 2011. V. 94. C. 806.
4. Korotin M.A., Skorikov N.A., Skornyakov S.L. et al. // JETP Lett. 2014. V. 100. C. 823.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ, ЛЕГИРОВАНИЕ И ДАВЛЕНИЕ КАК ФАКТОРЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В.М. Зайнуллина¹, В.П. Жуков¹, М.А. Коротин²

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

²*ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990*

Комплексом современных программ физики и химии твердого тела (*TB-LMTO-ASA в модели $L(S)DA+U$, $LDA+CPA$, $LDA+DMFT$*) проведены систематические исследования влияния нестехиометрии, легирования и давления на магнитные, оптические и др. свойства реальных оксидных и сульфидных полупроводников с целью определения перспективных с точки зрения электронного строения составов новых функциональных материалов.

Широкощелевые оксидные электронные полупроводники со структурой рутила и анатаза, а также сложный сульфид кобальта и бария являются перспективными материалами для фотоэлектрического (полупроводниковые солнечные элементы) и фотохимического (фотолиз воды, фотокаталитическое окисление органических соединений) преобразования солнечной энергии, электродных устройств, устройств считывания и переработки информации в спинтронике.

На базе компьютерного комплекса программ впервые выполнены расчеты электронно-энергетических (полные и парциальные плотности состояний, спектральные функции зонной структуры, частотная зависимость мнимой части собственно энергетической части, зарядовые плотности, дисперсионные кривые вдоль основных направлений симметрии зоны Бриллюэна), магнитных (гайзенберговские параметры межузельного обменного взаимодействия, локальные магнитные моменты, энергии магнитного упорядочения), оптических (мнимая и действительная части диэлектрической функции, показатели поглощения и преломления) и транспортных (плотность состояний на уровне Ферми, значение запрещенной щели) свойств, химической связи (заселенность

перекрытия кристаллических орбиталей по Малликену, функция электронной локализации) и энергии когезии этих соединений.

На основе результатов *ab initio* расчетов проведена интерпретация и прогноз оптических, фотокаталитических, магнитных и др. свойств легированных и нестехиометрических фаз. Даны рекомендации относительно повышения их свойств. Описан переход изолятор – металл в сульфиде BaCoS_2 под давлением.

ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ВАНАДИЯ В ЛЮМИНОФОРЕ $Zn_2SiO_4:V$ СО СТРУКТУРОЙ ВИЛЛЕМИТА

Н.А. Зайцева^{1,2}, И.Н. Грачева³, Т.И. Красненко¹, А.П. Тютюнник¹,
Р.Ф. Самигуллина¹, Т.А. Онуфриева¹, И.В. Николаенко¹

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

²ФГБОУ ВО УГГУ, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144

³ФГАОУ ВО КФУ, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008

Ортосиликат цинка Zn_2SiO_4 и твердые растворы на его основе кристаллизуются в структуре виллемита, образованной изолированными тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$, чередующимися с парами тетраэдров $[ZnO_4]^{6-}$ (рис. 1). Замещение ионов цинка или кремния на ионы переходных металлов позволяет получить люминофоры в различных диапазонах видимого спектра. Цель работы: разработать оптимальный метод синтеза люминофора $\alpha-Zn_2SiO_4:V$, определить зарядовое состояние ионов ванадия.



Рис. 1. Кристаллическая структура Zn_2SiO_4

Однофазный морфологически однородный $\alpha-Zn_2SiO_4:V$ был синтезирован гидротермальным методом в компактном лабораторном реакторе высокого давления 4562 Paг. К смеси SiO_2 , $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ (избыток) и

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ добавили дистиллированную воду и 5% раствор додецилсульфата натрия. Полученную смесь ($pH = 10$) поместили в реактор, где выдержали 24 часа при $T = 450K$ и $P = 10^6$ Па. Образовавшийся осадок белого цвета промыли дистиллированной водой до нейтральной среды смыва и высушили при $T = 330K$ на воздухе. Разработанный метод синтеза $\alpha-Zn_2SiO_4:V$ имеет значительные преимущества по сравнению с опубликованным ранее¹: простота и безопасность выполнения, одностадийность, низкая температура синтеза и мягкие восстановительные условия, позволяющие ванадию принять оптимальное зарядовое состояние в процессе химической реакции.

Фазовый состав контролировали рентгенографически (STADI-P (STOE), CuK_{α} - излучение, в интервале углов 2θ от 5 до 120° с шагом 0.02° , Si-стандарт). Количество и зарядовое состояние ванадия в структуре твердого раствора определяли методами рентгеноструктурно-

го, энерго-дисперсионного (сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6390LA, энерго-дисперсионный анализатор JED-2300), ЭПР (спектрометр X-band Bruker ESP300, T = 20K) и люминесцентного (спектрофлуориметр Perkin Elmer LS55) анализов.

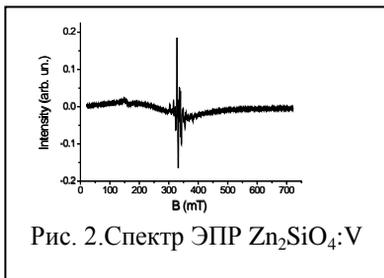


Рис. 2. Спектр ЭПР $Zn_2SiO_4:V$

Дифракционная картина продукта гидротермального синтеза показал формирование однофазного $\alpha-Zn_2SiO_4:V$, со структурой виллемита ($a = 14.0092(1)\text{\AA}$, $c = 9.35068(9)\text{\AA}$, $V = 1589.27(3)\text{\AA}^3$). При дополнительном прокаливании образца при 970K параметры ячейки уменьшились до значений $a = 13.9484(1)\text{\AA}$ и $c = 9.31591(8)\text{\AA}$, $V = 1569.66(2)\text{\AA}^3$. Большие значения параметров кристаллической ячейки для непрокаленного образца обусловлены локальной разупорядоченностью катионной подрешётки, характерной для соединений, полученных при низких температурах. Энергодисперсионным анализом и кристаллохимическим моделированием дифракционного спектра установлено, что соотношение катионов Zn:Si:V соответствует формуле $Zn_2Si_{0.9}V_{0.1}O_4$. Расчеты показали, что при допировании происходит увеличение межатомных расстояний, а кремний-кислородный полиэдр искажается. Это позволяет предположить возможность заселения ванадия в обе катионные подрешётки. Электронейтральность соединения может быть достигнута одновременным присутствием ионов V^{5+} , V^{4+} и V^{3+} . Зарядовое состояние ванадия определено спектрометрическими методами. Спектр люминесценции состоит из двух элементарных полос в диапазоне 450-650 и 670-800 нм. Первая полоса с максимумом при 530-550 нм обусловлена¹ ионами V^{5+} , вторая может соответствовать одиночным ионам V^{3+} (около 1%)². Малая ширина компонент сверхтонкой структуры сигнала ЭПР (рис. 2) указывает на присутствие одиночных центров V^{4+} , вклад которых не превышает 0,1% от общего содержания ванадия. Присутствие в сигнале ЭПР широкой бесструктурной компоненты свидетельствует о том, что основное количество иона-допанта объединено в кластеры, содержащие V^{5+} , V^{4+} и V^{3+} .

1. El Ghouli J., Barthou C., Saadoun M., El Mir L. // J. Phys. and Chem. of Solids. 2010. V. 71. P. 194-198.
2. Veremeichik T.F., Zharikov E.V., Dudnikova et al. // Optic. Mater. 2002. V. 19. P. 319-328.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$

Д.М. Захаров, А.Р. Гилёв, Е.А. Киселёв, В.А. Черепанов

УрФУ, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002

Проведено комплексное исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии, общей электропроводности и коэффициентов Зеебека в зависимости от температуры и степени замещения (x, y) твёрдых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$, которые являются перспективными материалами для использования в качестве катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов и кислородселективных мембран.

Синтез образцов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ с ($x=0, 0.2, 0.4, 0.5$ и $y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) осуществляли по цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали La_2O_3 («ЛаО-Д»), CaCO_3 («ч.д.а»), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а»), CuO («ч.д.а»). Для удаления адсорбированных газов и влаги CaCO_3 и CuO прокаливали при 500°C в течение не менее 5 часов на воздухе. Массовую долю безводного La_2O_3 в гигроскопичном оксиде лантана определяли методом ТГА, впоследствии внося соответствующую поправку при взятии навески. Исходные реактивы, взятые в необходимых стехиометрических соотношениях, растворяли в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавляли небольшой избыток лимонной кислоты. Далее, раствор упаривали и разлагали при 450°C до сухого остатка, который медленно нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{час}$ до 1000°C . Затем образцы отжигали при 1100°C в течение 20 часов от 3 до 5 раз. Между каждым отжигом порошки тщательно перетирали в агатовой ступке. Для исследования электрических свойств образцы в виде брусков спекали при температурах $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$ в течении 48 часов на воздухе.

Исследование фазового состава и кристаллической структуры полученных образцов выполняли методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием Cu- и Fe-K α излучения на дифрактометрах ДРОН-6, Maxima XRD-7000 (Shimadzu) и Equinox 3000 (Inel). По результатам РФА было установлено, что все образцы, за исключением двух составов $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$, были однофазны и имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 с пр. гр. $14/mmm$.

Уточнение параметров кристаллической структуры исследуемых однофазных образцов выполняли в программе FullProf методом Ритвелда. Установлено, что с увеличением содержания кальция в $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ длины связей $\text{La}(\text{Ca})\text{-O1}$, $\text{La}(\text{Ca})\text{-O2}$, $\text{Ni}(\text{Fe})\text{-O1}$ и $\text{Ni}(\text{Fe})\text{-O2}$ уменьшаются. Замещение никеля железом в ряду твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ приводит к увеличению всех длин связей металл-кислород. Наблюдаемые зависимости связаны с размерными эффектами: меньшим размером иона Ca^{2+} ($r = 1.34 \text{ \AA}$) по сравнению с ионом La^{3+} ($r = 1.36 \text{ \AA}$) и большим радиусом иона Fe^{3+} ($r = 0.78 \text{ \AA}$) по сравнению с ионом Ni^{3+} как в высокоспиновом состоянии, $r = 0.56 \text{ \AA}$, так и в низкоспиновом, $r = 0.60 \text{ \AA}$. Допирование медью твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ вызывает увеличение длин связей $\text{La}(\text{Ca})\text{-O2}$ и $\text{Ni}(\text{Cu})\text{-O2}$, но приводит к уменьшению длины связи $\text{Ni}(\text{Cu})\text{-O1}$, что объясняется преимущественно квадратной координацией, характерной для ионов меди Cu^{2+} в сравнении с октаэдрическим окружением Ni^{3+} . Длина связи $\text{La}(\text{Ca})\text{-O1}$ не зависит от содержания меди (y) в $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$.

Температурные зависимости кислородной нестехиометрии для всех исследуемых образцов исследовали методом ТГА на воздухе, в интервале $25\text{-}1100^\circ\text{C}$, с помощью термоанализатора STA 409 PC NETZSCH. Измерение абсолютного значения кислородной нестехиометрии выполняли методом прямого восстановления в токе водорода с выдержкой при 1200°C в течение 10 часов непосредственно в термоанализаторе после термогравиметрических измерений. Результаты ТГА показали, что все составы, за исключением $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ ($\delta < 0$), обладают сверхстехиометрией по кислороду ($\delta > 0$) во всем интервале исследуемых параметров. Увеличение степени замещения никеля на железо (y), как донорной примеси, приводит к возрастанию содержания кислорода в твердых растворах $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$. Допирование медью (y) и кальцием (x) твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$ приводит к уменьшению содержания кислорода вследствие акцепторной природы кальция и меди в сравнении с замещаемыми лантаном и никелем соответственно.

Измерение общей электропроводности (σ) и коэффициентов термо-эдс (S) для всех однофазных составов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe},\text{Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ выполняли на воздухе в зависимости от температуры в интервале $25\text{-}1000^\circ\text{C}$ четырёхконтактным и дифференциальным методом соответственно с помощью измерительного комплекса Zirconia-318. Установлено, что все сложные оксиды имеют термоактивационный характер проводимости p -типа, подчиняющийся прыжковому механизму поляро-

на малого радиуса. Допирование кальцием (x) приводит к возрастанию проводимости, вызванному увеличением концентрации электронных дырок и уменьшением длины связей Ni-O1 и Ni-O2. Увеличение степени замещения никеля железом и медью (y) приводит к уменьшению значений электропроводности, что, с одной стороны, объясняется увеличением длин связей Ni(Fe)-O1 и Ni(Fe,Cu)-O2, а с другой – уменьшением содержания междоузельного кислорода и, как следствие, понижением концентрации электронных дырок для составов допированных медью.

Для описания температурных зависимостей коэффициентов Зеебека в исследуемых оксидах была разработана модель, принимающая во внимание равновесие между двумя спиновыми состояниями ионов Ni^{3+} : низкоспиновым (LS) и высокоспиновым (HS). Расчёт общей концентрации электронных дырок (p) в зависимости от температуры осуществляли с использованием уравнения электронейтральности: $p = x + 2\delta - y$ в приближении, что ионы железа Fe^{3+} и меди Cu^{2+} не участвуют в переносе заряда и не меняют свой заряд, а вклад кислород-ионной проводимости в сравнении с электронно-дырочной пренебрежимо мал.

Парциальные вклады коэффициента Зеебека S_i для ионов Ni^{3+} , находящихся в i -ом спиновом состоянии, рассчитывали по формуле:

$$S_i = \frac{R}{F} \left[\ln \left(\frac{1-p-y}{p_i} \times \frac{1}{\beta_i} \right) + \frac{Q_i^*}{RT} \right],$$

где p_i – концентрации ионов Ni^{3+} в i -том спиновом состоянии, β_i – фактор спинового вырождения i -го спинового состояния Ni^{3+} , Q_i^* – тепло переноса для i -го спинового состояния Ni^{3+} , R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура и F – постоянная Фарадея.

Общий коэффициент Зеебека рассчитывали, как сумму парциальных вкладов, с учётом соответствующего числа переноса:

$$S = S_{HS} \times t_{HS} + S_{LS} \times t_{LS}.$$

По результатам моделирования установлено, что числа переноса дырок с участием высокоспиновых ионов Ni^{3+} (t_{HS}) пренебрежимо малы при комнатной температуре и возрастают с увеличением температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00562 мол_а).

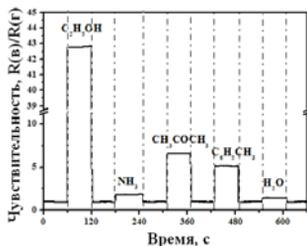
ВАНАДИЙ-ОКСИДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА - НОВЫЕ ГАЗОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Г.С. Захарова¹, А.Н. Еняшин¹, Y. Lu²

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

²Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070, P.R. China

Газовые сенсоры на основе оксидов переходных металлов широко используются для мониторинга окружающей среды. К материалам, предлагаемым в качестве газовых сенсоров, предъявляются следующие требования: высокая чувствительность и селективность к детектируемому газу, стабильная работа при невысоких рабочих температурах. Найдено, что ванадий-оксидные соединения могут быть использованы как полупроводниковый сенсорный материал для детектирования паров этанола, аммиака, ацетона, изопропанола, толуола.



В настоящей работе в качестве новых газосенсорных материалов предложено использовать ванадий-оксидные нанотрубки, допированные ионами кобальта и железа, общей формулы M-VO_x-NTs (M = Co, Fe). Предложена новая стратегия допирования VO_x-NTs. Синтез M-VO_x-NTs ведут в гидротермальных условиях с использованием в качестве прекурсора ксерогелей пентаоксида ванадия, допированного ионами переходных металлов M_xV₂O₅·1.6H₂O (M = Co, Fe). В результате образуются многослойные M-VO_x-NTs длиной 1 - 5 мкм, внешним диаметром - 60 - 80 нм, внутренним диаметром - 15 - 20 нм. Изучена электронная структура, термическая стабильность M-VO_x-NTs.

Установлено, что наибольшей чувствительностью, селективностью и стабильностью обладают сенсоры на основе нанотрубок оксида ванадия, допированного ионами железа. Чувствительность сенсора Fe-VO_x-NTs к детектируемому газу равна 42.18, 1.81, 6.57, 5.12, 1.59, соответственно к 1000 ppm этанола, аммиака, метанола, толуола, паров воды. Найдено, что оптимальная рабочая температура газового сенсора на основе Fe-VO_x-NTs равна 273⁰С.

Установлено, что наибольшей чувствительностью, селективностью и стабильностью обладают сенсоры на основе нанотрубок оксида ванадия, допированного ионами железа. Чувствительность сенсора Fe-VO_x-NTs к детектируемому газу равна 42.18, 1.81, 6.57, 5.12, 1.59, соответственно к 1000 ppm этанола, аммиака, метанола, толуола, паров воды. Найдено, что оптимальная рабочая температура газового сенсора на основе Fe-VO_x-NTs равна 273⁰С.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (проект № RFMEF161314X0002).

ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ ИХ МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ И ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Л.А. Земскова, А.В. Войт, Н.А. Диденко

*ИХ ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159,
Владивосток, 690022*

Интерес к углеродсодержащим системам на основе углеродного волокна (УВ) обусловлен широкими возможностями их применения. Основное назначение углеродных волокон – использование в качестве армирующих наполнителей при формировании композиционных мате-

- ◆ Экспресс-оценка изменения структуры углеродного волокна в композитах на его основе.
- ◆ Электрохимическая обработка УВ и его композитов с хитозаном снижает термоокислительную устойчивость волокнистых материалов.

риалов. Установлено, что для улучшения взаимодействия со связующим эффективно включение в состав углеродного волокна наночастиц металлов, их оксидов, карбидов, нитридов, боридов [1-4]. Окислительная обработка поверхности волокон с образованием функциональных поверхностных групп, осуществляемая различными методами, в том числе химической и электрохимической модификацией [5-7], приводит к улучшению адгезии с полимерной матрицей.

Модификация УВ может быть осуществлена на стадии термоллиза полимерных волокон при введении в волокнистый предшественник веществ-модификаторов [8]. Модификацию готовых, промышленно выпускаемых волокон с получением композитов из них, применяют для придания комплекса новых свойств композитам или улучшения их характеристик (устойчивости к воздействию температур, поглощению звука или излучения, электропроводящих или антистатических свойств, биосовместимости и бактерицидных свойств). Модифицированные УВ могут быть использованы самостоятельно в качестве электродных [9, 10] или сорбционных материалов [11, 12].

Оценка изменений, которые происходят в процессе модификации волокна, является сложной задачей. Для того чтобы охарактеризовать поверхностные свойства и структурные особенности углеродных волокнистых материалов прибегают к совокупности химических и физико-химических методов (методу кислотно-основного титрования для определения поверхностных групп, ИК- и КР-спектроскопии, рентге-

новской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноструктурному анализу, электронной микроскопии и т.д.). В качестве оперативных методов оценки изменения структуры можно использовать электрохимические, термические, адсорбционные (определяющие характеристики материала на «макро» уровне) методы.

Объектами исследования в данной работе служили окисленное углеродное волокно и композиционные материалы на основе УВ, модифицированного полисахаридом хитозаном, осажденным на поверхность УВ в различных солевых формах, а также композиты, подвергнутые электрохимической обработке. Методика получения хитозан-углеродных материалов (ХУМ) и условий их обработки детально описана в работе [13].

Цель работы состояла в исследовании влияния условий модификации на электрохимические свойства и термоокислительную стабильность полученных в результате модификации и электрохимической обработки материалов.

Из электрохимических методов был использован метод циклической вольтамперометрии как для обработки материалов, так и для оценки изменения поверхностных свойств. Вольтамперограммы были записаны как в широком диапазоне потенциалов, так и в области заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) в интервале ± 50 мВ от потенциала погружения модифицированного УВ со скоростью развертки потенциала от 0.04 до 2 мВ/с в 0.1 М растворе Na_2SO_4 . По форме вольтамперограмм можно судить о характере процессов заряжения электродов, по расширению окна потенциалов (под электрохимическим окном принято понимать разность анодного и катодного потенциалов окислительно-восстановительного процесса фонового электролита) об устойчивости электрода в электрохимическом процессе. По характеру изменения емкости двойного электрического слоя в области формирования ДЭС в зависимости от скорости развертки потенциала, когда при низких скоростях поляризации углеродного материала ДЭС формируется в порах волокнистого электродного материала, можно судить об изменении в пористой структуре УВ в ходе его модификации. Из всех исследованных образцов большей устойчивостью к анодному окислению (до 1.7 В) обладает ХУМ, в котором хитозан осажден на поверхность УВ в SO_4 -форме. Для указанного образца наблюдаются малозаметные пики тока восстановления в области 700-800 мВ. По изменению емкости ДЭС, можно сказать, что модификация УВ хитозаном при его адсорбции и осаждении в форме основания приводит к улучшению условий заряжения композитного электрода. В то время как ХУМ(в SO_4 форме) имеет такую же пористую структуру как исходное волокно.

Термический анализ использовался в качестве экспресс-метода, позволяющего оценить влияние способов модификации УВ и условий электрохимической обработки композиционных материалов на их термоокислительную устойчивость. В качестве критериев термоокислительной стойкости материалов в динамических условиях нагрева на воздухе использовали температуру начала интенсивного разложения ($T_{н.и.р.}$) и степень термоокислительной деструкции при 500 °С. Сопоставление данных для исходного волокна и УВ, подвергнутого модификации, указывает, что окислительная обработка и осаждение хитозана в SO_4 форме на поверхность УВ незначительно изменяет устойчивость материалов. Тогда как электрохимическая обработка УВ, используемая как для получения композиционных хитозан-углеродных материалов, так и в режимах циклирования, приводит к снижению $T_{н.и.р.}$ и, соответственно, температурной деградации композитов. Такое термическое поведение материалов связано не столько с образованием новых функциональных групп на поверхности УВ (с поверхностной модификацией), а в большей мере с изменением структуры волокна (как поверхностного слоя, так и внутренних областей) в процессе его модификации. Изменение структуры УВ в процессе модификации (образование развитой системы пор, разрыхление волокна) делает разупорядоченные и дефектные области более доступными для кислорода, что и проявляется в снижении его термоокислительной стойкости.

1. Углеродные волокна / Под ред. Симамуры. – М.: Мир. 1987. 304 с.
2. Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. // Неорган. матер. 2012. Т. 48. № 3. С. 261-271.
3. Zhitomirsky I. // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 849-856.
4. Бакланова Н.Н., Зима Т.М., Титов А.Т. и др. // Неорган. матер. 2008. Т. 44. № 2. С. 162-170.
5. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: изд. Варшавский. 2007. 500 с.
6. Pittman Jr C.U., Jiang W., Yue Z.R., Leon y Leon C.A. // Carbon. 1999. V. 37. P. 85-96.
7. Григорян Н.С., Губанов А.А., Ваграмян Т.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. № 7. С.1059-1065.
8. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. // Журн. техн. физики. 2016.Т. 86, № 3. С. 62-69.
9. Земскова Л.А., Николенко Ю.М., Шевелева И.В. и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 5. С. 110-117.
10. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 1. С. 3-10.
11. Yao S., Jia Y., Shi Z., Zhao S. // Photochemistry and Photobiology. 2010. V. 86. P. 1215-1221.
12. Zhang S., Li X., Chen J.P. // Carbon. 2010. V. 48. P. 60-67.
13. Zemskova L.A., Voit A.V., Didenko N.A. // Fibre chemistry. 2014. V. 46. N 3. P. 178-183.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОАМОРФНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$

М.Г. Зуев¹, В.Г. Ильвес^{2,3}, С.Ю. Соковнин^{2,3}

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

²*ИЭФ УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016*

³*УРФУ им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19,
Екатеринбург, 620002*

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (40–1400°C) изучены процессы кристаллизации наноаморфного люминофора, полученного испарением поликристаллов $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$. Для характеристики полученных наночастиц, определения их температурной устойчивости и начала кристаллизации проведен анализ DSC-TG. Термический анализ нанолюминофора проводился на термоанализаторе NETZSCH STA-409 с помощью методов термогравиметрии (TG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Скорость нагрева образца составляла 10°C/min. В интервале температур 50–500°C наблюдается убыль массы навески приблизительно на 13 %, связанная с удалением из НП воды, а также CO_2 . Слабые сигналы от воды и углекислого газа обнаружены на масс-спектрах в интервалах температур 50–400°C (H_2O) и 230–500°C (CO_2). Адсорбция воды и CO_2 на поверхности наночастиц могла происходить как непосредственно в процессе осаждения нанопорошка (НП) в испарительной камере, так и после извлечения образца из камеры за счет захвата паров воды и CO_2 из окружающей атмосферы высокоразвитой поверхностью НП. Кристаллизация аморфных наночастиц начинается при относительно низкой температуре и проходит, вероятно, в два этапа. На первом этапе в интервале температур 200–400°C кристаллизуются отдельные наночастицы. Низкая термическая стабильность НП на этом этапе обусловлена, вероятно, влиянием размерного фактора, так как размер наночастиц ~5 нм. На втором этапе (~800–970°C) кристаллизуются агломерированные наночастицы. Незначительная непрерывная убыль массы в процессе нагрева в интервале температур 500–1400°C (по данным TG), возможно, обусловлена увеличением числа кислородных вакансий в образце [1].

1. Zuev M.G., Sokovnin S.Yu., Il'ves V.G. et al. //JSSC.2014. V. 218. P. 164–170.

РАСЧЕТ ОБЛАСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ SnSe ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

З.М. Ибрагимова, З.И. Смирнова, В.С. Устюгова, В.М. Юрк,
С.С. Туленин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков

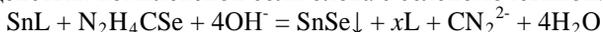
УрФУ, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002

Гидрохимический метод осаждения халькогенидов металлов позволяет получать тонкие пленки и твердые растворы замещения на их основе. Одно из важнейших достоинств химического осаждения из водных сред связано с его низкотемпературной организацией – возможностью проведения «мягкохимического» синтеза, что позволяет рассматривать данный метод как один из перспективных для получения метастабильных по своей природе соединений халькогенидов металлов сложного состава.

Селенид олова SnSe является востребованным полупроводниковым материалом, который находит применение в оптоэлектронных приборах, различных переключающих устройствах, в изготовлении термоэлектрических элементов. Синтез SnSe также актуален для получения перспективных твердых растворов замещения в системе PbSe–SnSe, обладающих фоточувствительностью в средней и дальней ИК-области.

При получении халькогенидов металлов гидрохимическим способом а priori проводят расчет, который позволяет прогнозировать условия реакции гидрохимического осаждения. В настоящей работе такой расчет выполнен для получения SnSe из реакционной системы, включающей хлорид олова, селеномочевину и трилон Б.

В основе гидрохимического синтеза селенида олова лежит реакция взаимодействия комплексной соли олова с селеномочевинной:



На рис. 1 представлены результаты расчета долевой концентрации незакомплексованных ионов Sn^{2+} ($\alpha_{\text{Sn}^{2+}}$) способных вступить в химическую реакцию с Se^{2-} -ионами в исследуемых условиях, в зависимости от величины pH. Из рисунка видно, что при pH от 1 до 11 в растворе преобладают частицы Sn_2Y , а при $\text{pH} > 12$ больше всего ионов $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$.

Как известно, осаждение твердой фазы из водного раствора начинается тогда, когда ионное произведение соли становится равным ее произведению растворимости. С учетом этого обстоятельства, а также выражения для константы равновесия гидролитического разложения селеномочевины ($\text{CSeN}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{Se} + \text{H}_2\text{CN}_2$), констант ионизации се-

леноводорода и цианамид и доли соли олова, не превращенной в селенид (α), можно вывести уравнение, определяющее начальные условия образования твердой фазы селенида олова:

$$4pH - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Sn}^{2+}} = 7,79 - p\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$$

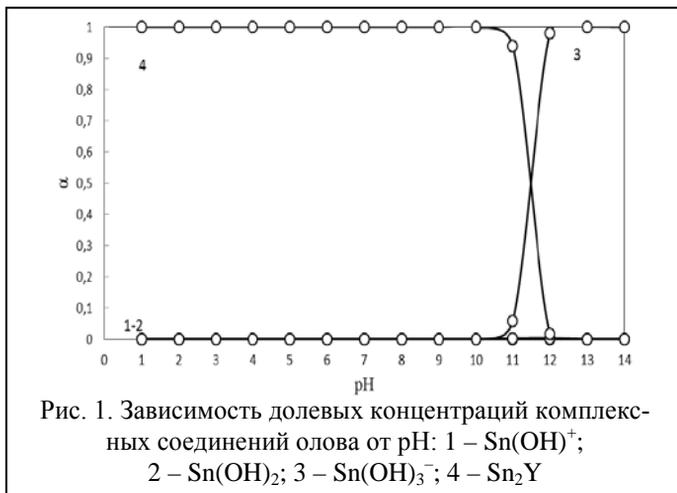


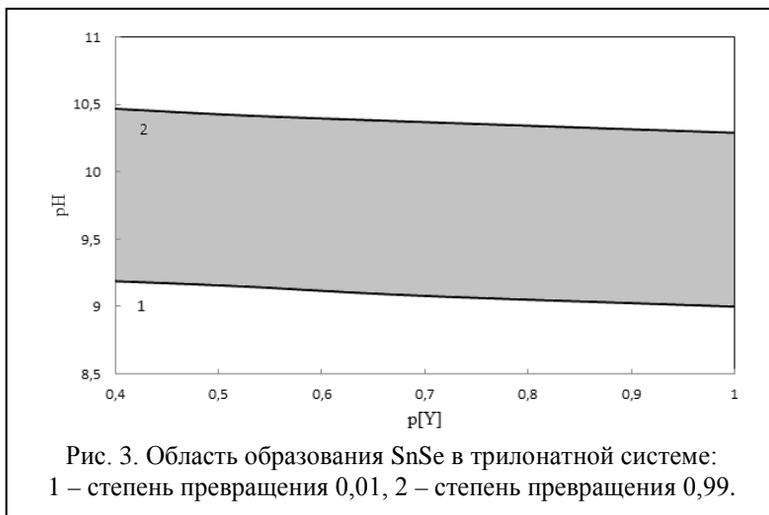
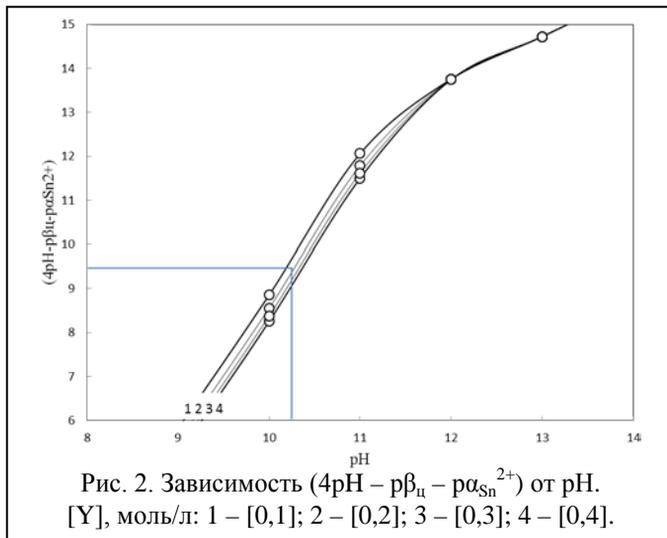
Рис. 1. Зависимость долевых концентраций комплексных соединений олова от pH: 1 – Sn(OH)⁺; 2 – Sn(OH)₂; 3 – Sn(OH)₃⁻; 4 – Sn₂Y

Исходя из полученного уравнения, строится график зависимости ($4pH - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Sn}^{2+}}$) от величины pH при различных концентрациях трилона Б (рис. 2.). Далее задается степень превращения α (0,99; 0,90; 0,75; 0,5; 0,25; 0,1 и 0,01), по ней рассчитываются значения функции ($4pH - p\beta_{\text{ц}} - p\alpha_{\text{Sn}^{2+}}$), и графически определяются величины pH, соответствующие различным значениям α (рис. 2). На основе полученных данных строится зависимость pH - p[Y] (рис. 3), которая и показывает область образования SnSe.

Расчет проводился в трилонатной системе при 298 К, концентрациях $[\text{SnCl}_2] = 0.05$ моль/л и $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0.05$ моль/л.

При значениях pH, лежащих ниже линии 1 на рис. 3, происходит зарождение небольшого числа частиц селенида олова, которые растут очень медленно. При таких условиях пленка образовываться не будет, либо будет иметь вид налета. В области значений pH, лежащих выше линии 2, образуется большое число зародышей твердой фазы SnSe как на поверхности, так и в объеме системы и создаются условия, неблагоприятные для роста пленок, основная масса селенида олова будет выпа-

дать в объеме в виде осадка. Оптимальные условия осаждения SnSe в виде тонкой пленки создаются в промежуточной области (затемнена).



Результаты расчетов могут быть использованы для гидрохимического синтеза тонких пленок селенида олова из реакционной системы изученного состава.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ КИСЛОРОДА В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ СОСТАВА $[\text{ZrO}_2]_{1-x}[\text{Sc}_2\text{O}_3]_x$

М.В. Ивонина, П.А. Снегуров, В.В. Сизов

СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034

Твердые электролиты на основе диоксида циркония, допированного оксидами двух- и трехвалентных металлов, широко используются при создании высокотемпературных топливных элементов, что объясняется их высокой ионной проводимостью и термической устойчивостью. Свойства металла в составе допирующего оксида во многом определяют протекание диффузии анионов кислорода в твердом электролите. Оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия (scandia-stabilized zirconia, SSZ) – весьма перспективный твердый электролит, имеющий самую высокую ионную проводимость среди бинарных электролитов на основе ZrO_2 . Однако детальные исследования физико-химических свойств SSZ в широком диапазоне температур и составов затруднены его ограниченной доступностью, потому для проведения подобных исследований целесообразно привлекать методы компьютерного моделирования.

В настоящей работе методом молекулярной динамики изучается зависимость коэффициентов диффузии ионов кислорода в кристаллической решетке кубической полиморфной модификации SSZ с содержанием оксида скандия от 3,95 до 11,11 мольных %. Моделирование проводилось в изотермо-изобарных условиях в интервале температур от 1373 К до 1973 К. Для каждого состава SSZ рассматривались 20 случайных вариантов распределения катионов допирующего оксида по решетке, что позволяло не только добиться более надежного определения коэффициентов диффузии за счет усреднения расчетных данных, но и оценить связь транспортных характеристик SSZ со структурой рассматриваемых образцов.

Особое внимание уделяется влиянию взаимного расположения катионов в начальной конфигурации моделируемой системы на способность анионов кислорода передвигаться от вакансии к вакансии в кристаллической решетке. В качестве дополнительной характеристики, объясняющей характер зависимости коэффициента диффузии анионов кислорода от состава твердого оксида, была рассчитана энергия активации диффузии.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Е.А. Ильина, А.А. Расковалов

ИБТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

Твердые электролиты широко используются в устройствах высокотемпературной электрохимической энергетики. Особое место среди этих материалов занимают соединения с проводимостью по катионам лития, необходимые для создания литиевых источников тока. Соединение $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) интересно как твердый электролит для литиевых источников тока¹. Твердый электролит LLZ с кубической структурой обладает не только высокой литий-ионной проводимостью $3.0 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С, но и устойчивостью к металлическому литию. Соединение также имеет тетрагональную структуру, общая проводимость которой на 3 порядка ниже². Однако при температуре 300 °С проводимости обеих модификаций становятся сопоставимыми. С практической точки зрения кубическая модификация может быть использована в низкотемпературных химических источниках тока, а тетрагональная – в среднетемпературных.

Устойчивость $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ к металлическому литию, а также углекислому газу и следам воды оценивали методом термодинамического моделирования (ТМ). При выполнении ТМ использовали рассчитанные нами термодинамические характеристики $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, внесенные в базу данных ASTRA.BAS. Для системы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – вода продуктами взаимодействия являются LiOH , La_2O_3 , ZrO_2 . В отличие от экспериментально наблюдаемого отсутствия химического взаимодействия LLZ с CO_2 и Li , результаты ТМ показывают наличие химических превращений. Это может быть обусловлено тем, что в действительности существуют кинетические затруднения при взаимодействии LLZ с воздухом и металлическим литием. Тем не менее, можно считать, что при заданных условиях эксперимента твердый электролит устойчив в контакте с данными средами и может быть использован в химических источниках тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00409 мол_а).

1. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778.
2. J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 2046.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9GdTe_6$

С.З. Имамалиева¹, Г.И. Алекберзаде², Ф.Г. Агаев², М.Б. Бабанлы¹

¹*Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА,
пр. Г. Джавида, 131, Аз-1143, Баку, Азербайджан*

²*Институт Космических Исследований Природных Ресурсов,
НАКА, Баку, Азербайджан*

В последние годы значительно возрос интерес к сложным халькогенидам таллия как функциональным материалам. В частности, теллурид таллия с висмутом Tl_9BiTe_6 , являющийся тройным структурным аналогом Tl_5Te_3 , считается перспективным матричным соединением для создания новых термоэлектрических материалов [1].

Ранее нами с целью получения многокомпонентных твердых растворов на основе Tl_9BiTe_6 были исследованы фазовые равновесия в системах $Tl_5Te_3(Tl_2Te)-Tl_9NdTe_6-Tl_9BiTe_6$, $Tl_5Te_3-Tl_4PbTe_3-Tl_9NdTe_6$, $Tl_9NdTe_6-Tl_9BiTe_6-Tl_4PbTe_3$ [2-4].

В данной работе продолжено исследование подобных систем и приведены результаты для системы $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9GdTe_6$.

Сплавы для проведения исследований синтезировали из соответствующих простых веществ высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500-1000 ч.) при температуре 600 К.

Исследования проводили методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости сплавов и ЭДС концентрационных цепей типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300-430 К.

На основании экспериментальных данных построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 700 и 600 К фазовой диаграммы и проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы $Tl_4PbTe_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9GdTe_6$ (рис.).

Установлено, что система характеризуется образованием непрерывных твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 (δ -фаза).

Ликвидус состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации $TlGdTe_2$ и δ -фазы. Кривая ab, разграничивающая эти поля, характеризуется моновариантным перитектическим равновесием $Ж + TlGdTe_2 \leftrightarrow \delta$. Солидус состоит только из одной поверхности (пунктирные кривые), отвечающей концу кристаллизации δ -твердых растворов.

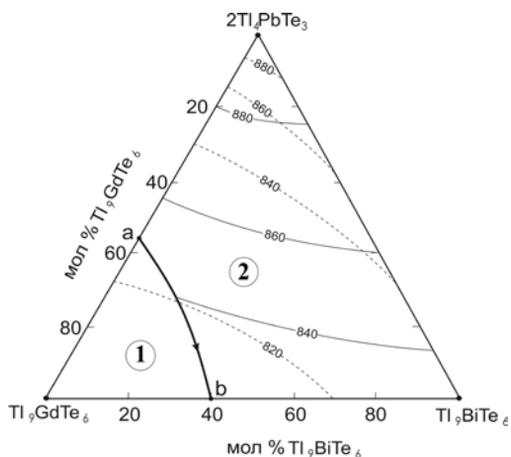


Рис. Проекция поверхностей ликвидуса и солидуса системы $Ti_9GdTe_6-Ti_9BiTe_6-PbTe_3$. Поля первичной кристаллизации:
1- $TiGdTe_2$; 2- δ

На основании фазовой диаграммы и ее изотермических сечений выбраны составы раствор-расплавов и определены температурные режимы для получения монокристаллов твердых растворов заданного состава методом Бриджмена-Стокбаргера.

В работе также приводятся результаты исследования термоэлектрических свойств твердых растворов, свидетельствующие о наличии среди них фаз с хорошими термоэлектрическими показателями.

Работа выполнена при поддержке Фонда Науки при Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики (Грант по проекту "Получение и исследование новых функциональных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов металлов для альтернативных источников энергии и электронной техники", 2014).

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. №1. С. 3-21.
2. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Imamalieva S.Z., Guseynov F.N., Dashdieva G.B. // J.Alloys Compd. 2010. V. 491. P. 230-236.
3. Имамалиева С.З., Гусейнов Ф.Н., Бабанлы М.Б. // Химические Проблемы. 2008. №4. С. 640-646.
4. Имамалиева С.З., Гусейнов Ф.Н., Бабанлы М.Б. // Азерб. Хим. Журнал. 2009. №1. С. 49-53.

ВОЗМОЖНОСТИ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В МЕМБРАННОМ РЕАКТОРЕ, ПАКЕТИРОВАННОМ СОРБЕНТАМИ

А.А. Иошин², Е.В. Поляков¹, И.В. Волков¹

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

²ООО НПП "Эксорб" ул. 8 Марта, 5, Екатеринбург, 620014

Многообразие способов реализации сорбционного концентрирования микроэлементов и их радионуклидов из растворов (сорбция в реакторе с ограниченным объёмом, в проточном реакторе, в сорбционной колонке) далеко не исчерпывает возможности химико-аппаратурного улучшения эффективности концентрирования. Большое значение для теории сорбции и практики дезактивации имеют усилия по созданию новых способов сорбционного концентрирования микроэлементов применительно к очистке и дезактивации почвы и других природных объектов. В докладе приводятся результаты исследований нового способа реализации очистки водных растворов от тяжёлых металлов и радионуклидов, когда сорбент и вмещающий его реактор объединены в одном изолированном устройстве – мембранном реакторе из мембранного материала (например, трековой мембраны), содержащем частицы сорбента с размерами 0.01-5000 мкм или его коллоидный раствор. В качестве порошкообразного сорбента можно использовать практически любые дисперсии. Трековую мембрану и упакованный в неё сорбент или его коллоидный раствор используют как единое целое, поскольку сорбент изолирован (окружён) материалом мембраны со всех сторон, находясь в замкнутом для твёрдых частиц мембранном пакете (см. рисунок). Проведение процесса в предлагаемых



Рисунок. Мембранный реактор с сорбентом в стакане с раствором. Пакетированный в трековую мембрану сорбент – берлинская лазурь.

Размер фракции сорбента 0.2-0.9 мкм. Материал пакета – ядерная мембрана производства ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) с размером пор 0.5 мкм.

авторами условия обеспечивает ряд преимуществ, среди которых упрощение сорбционного процесса, возможность сорбционного концентрирования в диффузионном режиме, что особенно важно при организации очистки больших объёмов почвы, воды водоёмов, рек в естественных условиях, когда фактор времени не является определяющим в сравнении с масштабами и глубиной очистки. Устраняется необходимость использования специального хроматографического оборудования, систем ввода и выхода растворов сорбата, коллоидного раствора или суспензии сорбента, манипуляций с загрузкой или выгрузкой порошка, суспензии, или коллоидного раствора сорбента в реактор или хроматографическую колонку. Для достижения технического результата существенное значение имеют рабочие характеристики трековой мембраны, поскольку для выполнения её в виде пакета и дальнейшего функционирования в качестве мембранного реактора необходимо обеспечить сочетание прочности и эластичности. Экспериментальные исследования позволили установить оптимальные характеристики мембран. Сопоставление сорбционных свойств ряда гранулированных сорбентов, таких как силикагель фракции 0,50-1,5 мкм; катионит КУ2 фракции 200-2300 мкм; берлинская лазурь фракции 0,2-0,9 мкм показали, на примере ионов Cd(II), Fe(II, III), Cs(I) и других микроэлементов, что в предлагаемом способе пассивной сорбции достигаются те же характеристики, - коэффициенты очистки раствора, распределения и разделения, что и при традиционной сорбции в реакторе, или в хроматографической колонке. Единственным отличием является более длительное время достижения равновесных характеристик сорбента при отсутствии перемешивания мембранного реактора в растворе сорбата.

Экспериментальное исследование механизма массопереноса хлорида цезия с начальной концентрацией 1 – 10 мг/л в дистиллированной и речной воде позволили установить внешнедиффузионный характер и стадийность процесса массопереноса сорбата через мембрану, влияние площади поверхности раздела «мембранный реактор – раствор сорбата», размера пор стенок реактора на кинетику поглощения ионов цезия берлинской лазурью. Полученные данные подтвердили возможность просто и эффективно очищать почву от радионуклидов цезия в режиме пассивной сорбции [1].

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (проект № 16-33-00136) и УрО РАН, проект №.15-6-3-2.

1. Поляков Е.В., Волков И.В., Хлебников Н.А. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 2. С. 140-148.

АКТИВАЦИЯ МАРИЧИТА NaFePO_4 ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Капаев Р.Р.¹, Новикова С.А.¹, Чеканников А.А.², Кулова Т.Л.²,
Скундин А.М.², Ярославцев А.Б.¹

¹ИОНХ РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991

²ИФХЭ РАН, Ленинский пр-т, 31-4 Москва, 119071

Литий-ионные аккумуляторы получили широкое распространение в качестве носителей энергии. Однако литий неравномерно распределён в земной коре и не является распространённым элементом. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) могут послужить хорошей альтернативой литиевым аналогам в связи с чрезвычайной распространённостью натриевых источников в природе. С точки зрения дешевизны, стабильности и безопасности в качестве катодного материала для НИА идеально было бы использовать фосфат натрия-железа NaFePO_4 (теоретическая ёмкость 155 мАч/г). Для этого соединения наблюдается полиморфизм. Термодинамически нестабильная фаза (оливин) изоморфна широко распространённому LiFePO_4 и характеризуется наличием одномерных тоннелей, вдоль которых могут диффундировать ионы Na^+ . Однако, оливин NaFePO_4 получают электрохимической экстракцией Li^+ из LiFePO_4 с последующей интеркаляцией Na^+ в FePO_4 , что не оправдано экономически. Термодинамически стабильная фаза (маричит) до недавнего времени считалась электрохимически неактивной в связи с «закрытой» структурой, диффузия ионов натрия в которой затруднена [1]. Электрохимические свойства маричита NaFePO_4 практически не исследованы.

Мы предлагаем одностадийный, быстрый, низкотемпературный метод синтеза наноразмерного маричита NaFePO_4 . Синтез проводится при атмосферном давлении, с использованием дешевых и доступных реагентов. Мы предлагаем подход к активации NaFePO_4 за счет механохимического разупорядочения структуры посредством обработки вещества в планетарной мельнице (помола). Образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, Мёссбауэровской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), а также протестированы в качестве катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов в гальваностатическом и вольтамперометрическом режимах. На рентгенограммах образцов, под-

вергнувшихся помолу, наблюдался спад интенсивности пиков и образование характерного для аморфных веществ гало (Рисунок 1, а), что свидетельствует о понижении степени структурной упорядоченности. Было показано, что образование дефектов в структуре NaFePO_4 кардинальным образом влияет на электрохимические свойства материала: ёмкость материала без помола составляла 43 мАч/г, тогда как подвергнувшиеся помолу образцы показали ёмкость до 90 мАч/г при скорости разряда 0.1 С в вольтажном диапазоне 1.5–4.1 В относительно Na/Na^+ (Рисунок 1, б). Таким образом, были определены условия активации NaFePO_4 , в результате которой материал проявляет хорошую электрохимическую активность, что открывает новые стратегии по созданию дешёвых, безопасных и стабильных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

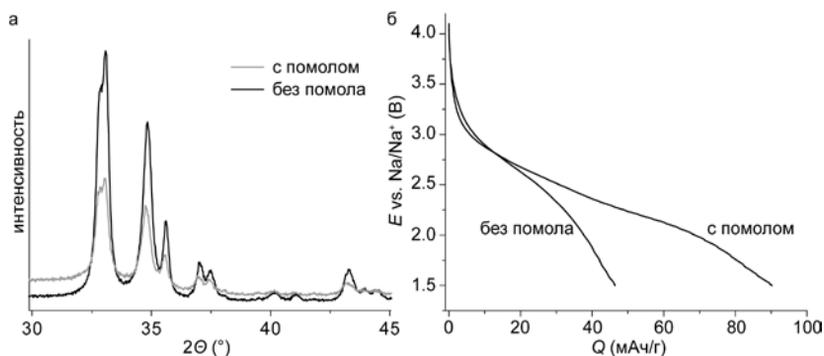


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм образцов NaFePO_4 до и после помола (а) и их разрядные кривые (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 16-13-00024)

1. B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill and L. F. Nazar // Nature Materials 6 (2007) 749–753.

НАНОКОМПОЗИТ LiFePO_4/C , ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ПЕЧИНИ, В КАЧЕСТВЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Р.Р. Капаев¹, С.А. Новикова¹, Д.Ю. Грызлов², Т.Л. Кулова²,
А.М. Скундин², А.Б. Ярославцев¹

¹*ИОНХ РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991*

²*ИФХЭ РАН, Ленинский пр-т, 31-4 Москва, 119071*

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили широкое распространение в качестве портативных источников энергии. LiFePO_4 со структурой оливина является перспективным катодным материалом для ЛИА благодаря высокой теоретической емкости (170 мАч/г), низкой себестоимости, безопасности и практически постоянному рабочему потенциалу (3,5 В) [1]. Однако низкая электропроводность LiFePO_4 существенно ограничивает его широкое применение. Уменьшение размера частиц материала и нанесение электропроводного покрытия способствует преодолению ограничений, связанных с низкой электропроводностью. Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств наноразмерного композита LiFePO_4/C , полученного методом Печини, в качестве катодного материала для ЛИА. Метод прост в исполнении и позволяет получать частицы нанометрового размера за счёт образования полимерной матрицы [2], препятствующей росту частиц при отжиге и являющейся источником углерода.

Полученные методом Печини композиты LiFePO_4/C были аттестованы методами рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрии (ТГА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), КР-спектроскопии и зарядно-разрядного тестирования в режиме работы ЛИА. Исследовано влияние температуры конечного отжига на размер частиц материала и электрохимические характеристики.

Показано, что уже при температуре конечного отжига 400°C происходит формирование кристаллического LiFePO_4 орторомбической модификации структуры оливина. Композит $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400$ состоит из частиц размером преимущественно 20-30 нм по данным РФА и СЭМ. Содержание углерода составило ~6 масс. %. Уменьшение размера частиц позволяло ожидать от материала улучшенных электрохимических характеристик за счет сокращения длины диффузионного пути носителей заряда до межзеренного пространства, в котором осуществляется более быстрый ионный перенос [3,4]. Однако удельная разрядная ем-

кость такого материала при заряде/разряде током 20 мА/г ($\sim C/8$) оказалась крайне низкой (~ 40 мАч/г). При этом разница потенциалов заряда и разряда высока, а форма зарядно-разрядных кривых отличается от формы, характерной для катодных материалов на основе LiFePO_4 (Рис. 1 а). Наблюдаемая картина свидетельствует о том, что температура конечного отжига 400°C является недостаточной для получения LiFePO_4 достаточной кристалличности и завершения пиролиза полимерной матрицы, что подтверждается данными ТГА.

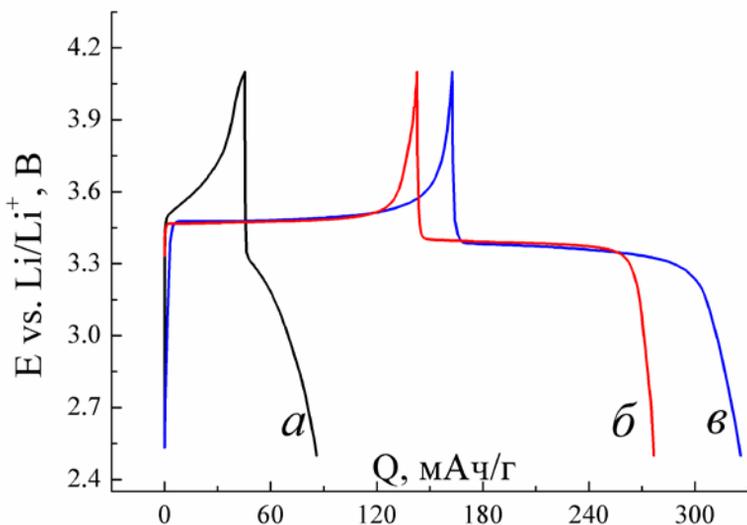


Рис. 1. Зарядно–разрядные кривые ($\sim C/8$) для LiFePO_4/C , полученного методом Печини при различных режимах конечного отжига: а) 400°C ; б) 600°C ; в) 400°C с последующей кратковременной обработкой при 600°C .

При увеличении температуры синтеза до 600°C на зарядно-разрядных кривых появляются характерные для LiFePO_4 плато и наблюдается увеличение удельной разрядной емкости до 135 мАч/г при заряде/разряде током 20 мА/г (Рис. 1 б). При этом размер ОКР $\text{LiFePO}_4/\text{C}-600$ увеличивается до ~ 50 нм.

При оптимизации процесса синтеза и термической обработки прекурсора был подобран режим конечного отжига, позволяющий получать хорошо закристаллизованный LiFePO_4 с сохранением размера частиц ~ 30 нм. По данным КР-спектроскопии углеродное покрытие этого композита является равномерным, хорошо сформированным и ча-

стично представлено структурой графита. Удельная разрядная емкость LiFePO_4/C составила 160 мАч/г (Рис. 1 в), что для материала с 6 масс. % углерода составляет теоретическую величину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-13-01388)

1. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. // J. Electrochem. Soc. 1997. 144. 1188.
2. Pechini M.P. US Patent 3,3306,97. 1967.
3. K. Christmann. Introduction to Surface Physical Chemistry. Springer. Darmstadt: Steinkopff, New York. 1991. 274 p.
4. D.V. Safronov, I.Y. Pinus, A.B. Yaroslavtsev, I.A. Profatilova, V.A. Tarnopol'skii, A.M. Skundin // Inorganic Materials. 47 (2011). 303-307.

ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ $\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,6$)

О.Н. Карпов^{1,2}, Е.А. Тугова^{2,3}, А.И. Клындюк⁴

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376

²ФТИ им. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26,

Санкт-Петербург, 194021

³СПбГТИ (ТУ), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013

⁴БГТУ, ул. Свердлова, 13А, Минск, 220050, Беларусь

В последнее время интенсивное развитие получило новое направление микроэлектроники – спинтроники, материалы которой должны обладать низкой электропроводностью, спиновым упорядочением при комнатной температуре и высокой скоростью распространения спиновой волны, а также большим магнитоэлектрическим эффектом. Ортоферрит висмута BiFeO_3 является перспективной основой для разработки мультиферроиков нового поколения, поскольку характеризуется уникально высокими значениями температур антиферромагнитного (643 К) и сегнетоэлектрического упорядочения (1103 К). Однако сложность синтеза однофазного материала, высокий ток утечки, низкая остаточная поляризация и неоднородная спиновая структура BiFeO_3 представляют серьезные сложности для его практического использования. В работе [1] представлены результаты исследований процессов формирования перовскитовой фазы BiFeO_3 в зависимости от температуры синтеза из соосажденных наночастиц гидроксидов висмута и железа. Установлено, что оптимальный температурный диапазон формирования фазы ортоферрита висмута находится в пределах 460–520(± 40)°С. Однако при этом существует большая вероятность образования примесных кристаллических фаз, а при превышении верхней температурной границы – начала процесса укрупнения наночастиц. В настоящее время большое количество исследований направлено на разработку способов улучшения структурно-фазовых характеристик и мультиферроидных свойств ортоферрита висмута, например, путем замещения ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов, приводя к стабилизации структуры ортоферрита висмута и снижению содержания примесных фаз в материале [2, 3]. Одним из эффективных решений, позволяющих избегать негативного влияния температурного фактора, является применение методов экзотермического нитрат-восстановительного синтеза, к преимуществу которого относится высокая скорость процесса, что способствует значительному снижению по-

терь легколетучих компонентов, а также отсутствие процессов укрупнения частиц за счет уменьшения времени нахождения последних в зоне высоких температур [4, 5].

В связи с этим целью настоящей работы является исследование процессов формирования $\text{Nd}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{FeO}_3$, принадлежащего частному разрезу системы $\text{NdFeO}_3 - \text{BiFeO}_3$, в условиях глицин-нитратного горения, предполагающее также анализ влияния соотношения G/N на устойчивость образующегося состава.

Прекурсоры получали путем растворения навесок кристаллогидратов нитратов неодима, висмута и железа согласно стехиометрии получаемого феррита в дистиллированной воде. В полученный раствор добавляли навеску глицина таким образом, чтобы мольное соотношение глицина к сумме нитрат ионов (G/N) в растворе составляло: 0.35 (избыток окислителя); 0.55 (стехиометрическое соотношение); 0.75 (избыток восстановителя). Далее полученный прекурсор переносили в емкость из нержавеющей стали и нагревали до 250°C. Фазовый состав образцов $\text{Nd}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{FeO}_3$ контролировали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Размер областей когерентного рассеяния полученных составов определяли по формуле Шеррера.

Данные рентгенофазового анализа образца, полученного после горения реакционной массы, отвечающей стехиометрии $\text{Nd}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{FeO}_3$, в условиях $G/N = 0.35$, свидетельствуют о формировании практически однофазного целевого продукта синтеза. Увеличение соотношения G/N до 0.55 или 0.75 приводит к появлению в исследуемых образцах следующих фаз: Fe_3O_4 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и Bi. Расчет размера областей когерентного рассеяния для образцов $\text{Nd}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{FeO}_3$, полученных при отношениях G/N, равных 0.35 и 0.55, составил 30 ± 3 нм. Термическая обработка образца $\text{Nd}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{FeO}_3$, синтезируемого при $G/N = 0.35$, при 600 °C в течение 2 ч. на воздухе, согласно данным рентгеновской дифракции, не приводит к изменению фазового состава и значительному росту размера областей когерентного рассеяния.

Таким образом, на основании данных рентгенофазового анализа можно заключить, что методом глицин-нитратного синтеза возможно получить фазу нанокристаллического феррита переменного состава со средним размером частиц 30 ± 3 нм. Обнаружено, что необходимым условием получения однофазных ферритов является проведение синтеза в условиях избытка окислителя – нитрат ионов ($G/N = 0.35$). Напротив, увеличение содержания глицина в прекурсоре негативно сказывается на чистоте получаемых образцов, что, по-видимому, связано с реализацией

восстановительных условий синтеза, при которых формирование переменных фаз на основе BiFeO_3 затруднительно.

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Гусарову за ценные советы и помощь в обсуждении результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13- 10252).

1. Lomanova N.A., Gusarov V.V. // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2013. V. 4. № 5. P. 696–705.
2. Zhang Q., Zhu X., Xu Y. et. Al // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 546 P. 57–62.
3. Клындюк А.И., Чинова Е.А., Загопо А.А., и др. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хімічных навук*. 2012. № 4. С. 5–9.
4. Xing W., Ma Y., Chen J. et. Al // *J. Electron. Mater.* 2015. V. 44. № 10. P. 3752–3760.
5. Wang J., Wei Y., Zhang J. et. Al // *Mater. Lett.* 2014. 124. P. 242–244.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД КРЕМНИЯ – ДИОКСИД ТИТАНА – ДИОКСИД ГЕРМАНИЯ

С.А. Кириллова, В.И. Альмяшев

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

Диаграммы состояния, как результат обобщения данных о фазовых равновесиях, являются необходимым элементом физико-химического подхода к конструированию новых материалов на основе системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--GeO}_2$. Однако экспериментальные данные о фазовых равновесиях в этой системе и ее бинарных подсистемах ограничены. Кроме того, в имеющихся данных существует ряд противоречащих друг другу сведений о положении линий фазовых равновесий (в том числе и в областях жидкофазного расслаивания – ликвации). В этом случае термодинамическое моделирование на имеющемся массиве экспериментальных данных также несет в себе множество неопределенностей.

При постановке экспериментальных исследований для корректного построения фазовых диаграмм следует учитывать ряд важных моментов. Прежде всего, это чистота исходных реагентов и использование методик исследования, не вызывающих изменение химического состава анализируемых образцов. Необходимо исключить или же учесть взаимодействие с атмосферой, взаимодействие с материалом тигля, испарение, термическое разложение и т. п. При изучении фазовых равновесий для построения диаграмм состояния бинарных разрезов системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--GeO}_2$ традиционно использовался метод флюса (раствор-расплавный метод). В качестве флюса применялась смесь эвтектического состава LiCl--KCl . Содержание примесных компонентов при этом не анализировалось, а систематических исследований о влиянии примесных компонентов на фазовые равновесия в системе не проводилось. Однако небольшие количества примесей могут стабилизировать, например, анатазную и брукитовую модификации TiO_2 в тех случаях, когда равновесной является структура рутила. Каким бы инертным не был материал тигля, всегда существует вероятность того, что исследуемый образец на определенном этапе будет взаимодействовать с тиглем. Для системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--GeO}_2$ это, прежде всего, касается образцов с высоким содержанием GeO_2 . Нельзя пренебрегать влиянием паровой фазы на фазовые равновесия в случае летучих веществ. Это условие существенно при анализе фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2$ в высокотемпературной области диаграммы.

Кроме того, далеко не всегда экспериментальные данные получены в схожих условиях или условия эксперимента четко зафиксированы и сопровождают представленную фазовую диаграмму системы. При рассмотрении условий эксперимента и представленных результатов физико-химического анализа образцов (химического и фазового состава, макро- и микроструктурных параметров) возникает вопрос о том, достигнуто ли равновесие. Ошибки при построении в данном случае могут быть связаны с недостаточными временами отжига, переохлаждением, неполным протеканием реакций, смещением равновесия при кристаллизации твердых растворов, метастабильными равновесиями.

Для минимизации ошибок необходимо использовать комплекс методов физико-химического анализа. Особенно методов, которые можно отнести к методам *in situ* (методы комплексного термического анализа, высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия и т. п.), и зафиксировать, прежде всего, обратимые фазовые переходы (изучение полиморфных превращений GeO_2). Ошибки в определении положения линий фазовых равновесий также возникают из-за некорректной интерпретации экспериментальных данных. Так для системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ анализ микроструктуры образца, закаленного вблизи критической точки области жидкофазного расслаивания был проинтерпретирован исходя из предположения бинадального разделения наблюдаемых фаз, что привело к существенной ошибке в построении бинадали. Некорректная интерпретация результатов частично, а во многих случаях и полностью может обесценить проведенное исследование.

Расчет линий фазовых равновесий и областей метастабильного состояния фаз по данным о термодинамических свойствах веществ (прямая задача) может быть легко произведен с использованием различных программных средств. Определение же термодинамических свойств веществ из фазовых диаграмм сопряжено с рядом трудностей, присущих большинству обратных задач – неоднозначность и неустойчивость решений.

Проведение систематических сравнительных исследований влияния параметров синтеза на особенности фазообразования в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ и бинарных подсистемах представляет и фундаментальный и практический интерес, так как от условий синтеза зависит удаленность системы от состояния равновесия, а, следовательно, параметры и свойства получаемых материалов. В данной работе синтез композиций на основе системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ осуществлялся несколькими методами (методами «мокрой» химии и твердофазным методом).

Полученные экспериментальные результаты были использованы при проведении термодинамического моделирования. С использованием теории изоморфной смесимости (В.С. Урусов), а также подхода CALPHAD (Л. Кауфман) и программы PhDi (Г.Ф. Воронин), произведена термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы системы $\text{GeO}_2\text{-TiO}_2$. При расчетах в качестве основной модели фаз выбрана модель субрегулярных растворов. Экспериментальные данные в общих чертах хорошо коррелируют с полученной расчетным путем версией фазовой диаграммы, т. е. учет энергетических параметров позволяет выявить ошибки в имеющейся экспериментальной информации и направленно проводить уточняющие эксперименты. Однако следует отметить, что даже небольшая вариация параметров моделей фаз приводит к смене топологии фазовой диаграммы. Необходимость выбора варианта топологии, исходя из полученных расчетных оценок, вынуждает к проведению более детального экспериментального исследования неоднозначных областей.

Неопределенность в зависимости химических и структурных превращений в системах $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{GeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{GeO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ от внешних условий, прежде всего от температуры, свидетельствует о необходимости проведения термодинамического анализа указанных превращений. В работе была проведена оценка термодинамической возможности образования диоксида титана и диоксида германия различных полиморфных модификаций при разложении гидратированного диоксида титана и германия соответственно. В связи с тем, что термодинамические данные для $\text{Ti}(\text{OH})_4$ и $\text{Ge}(\text{OH})_4$ в литературе отсутствуют, набор этих данных получен с использованием метода сравнительного расчета М.Х. Карапетянца. В результате исследования определена роль химических, структурных и размерных факторов на процессы фазообразования в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$. Показано, что стабилизация одной из полиморфных модификаций (TiO_2 , GeO_2) вследствие наличия сорбированной и структурной воды, хлорид-ионов накладывают определенный отпечаток на топологию фазовой диаграммы в субсолидусной области. Анализ размерных факторов демонстрирует необходимость учета дисперсности системы при построении диаграмм состояния. Термодинамическая оптимизация фазовых диаграмм позволяет не только расширить имеющуюся экспериментальную информацию по фазовым равновесиям, но и выявить параметры, требующие дальнейшего экспериментального и расчетного уточнения.

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за ценные советы и обсуждения в процессе работы.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО α -Fe₂O₃.

Д.Г. Клещев, В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов

ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080

Высокодисперсные оксиды железа нашли широкое применение в науке и технике, в частности, α -Fe₂O₃ с пластинчатой формой кристаллов – «железная слюдка» – применяется в качестве термостойкого пигмента в рецептурах грунтовок и красок для окраски металлических конструкций. Однако, в известных способах синтеза, получают «железную слюдку» с размером кристаллов в плоскости пластины не менее 3 мкм, что из-за седиментации не позволяет эффективно использовать данный пигмент в связующих с низкой вязкостью. Из традиционных технологий получения дисперсных систем для синтеза гидратированных оксидов металлов, в частности железа, как правило, используют методы кристаллизации из растворов с участием химических реакций. Вместе с тем в последнее десятилетие большое развитие получил гидротермальный синтез, в том числе различные его модификации с наложением дополнительных внешних воздействий. Известно [1], что неравновесные оксигидроксиды железа (III), например, γ - и δ -FeOOH, образующиеся при окислении железа (II) в водных растворах его солей и (или) в суспензиях гидроксида железа (II) в условиях высоких пересыщений, обладают избытком свободной энергии и при последующей термообработке в растворах могут испытывать фазовые (ФП) или химические превращения (ХП) в более устойчивые фазы, такие как α -FeOOH и α -Fe₂O₃. Целью работы является разработка гидротермального способа получения нанодисперсного α -Fe₂O₃, имеющего пластинчатую форму кристаллов, основанного на ХП неравновесных FeOOH в водных растворах.

Исходными реагентами служили водные растворы FeSO₄ (раствор предварительно восстанавливали железным порошком), КОН и H₂O₂. Все реактивы имели квалификацию «хч». Окисление растворов FeSO₄ и (или) суспензий Fe(OH)₂ проводили в квазистационарном режиме (рН=const, t(°C)=const). Средняя скорость окисления ионов железа(II) составляла 12,5 ± 0,5 ммоль/л·мин; температуру и величину рН варьировали от 20 до 85 °С и от 4 до 13 единиц, соответственно. Осадки отделяли от маточного раствора, отмывали водой, репульпиро-

вали в дистиллированной воде и водных растворах КОН с концентрацией $0,5 \div 5$ моль/л и подвергали гидротермальной обработке (ГТО) при температурах $110 \div 240$ °С в течение $0,1 \div 4$ ч.

Фазовый и дисперсный состав образцов контролировали методами РФА и РЭМ, химический состав – методами объемного химического анализа, термогравиметрии, масс- и ИК-спектроскопии. Средний размер кристаллов d образующегося осадка рассчитывали по формуле Селякова – Шерера, исходя из физического уширения дифракционных максимумов $\Delta 2\Theta$.

Установлено: 1) Основными факторами, влияющими на фазовый и дисперсный состав продуктов окисления, являются величина рН и температура t среды, в зависимости от которых могут образовываться оксигидроксиды железа(III) α -, γ - и δ -модификаций, γ - Fe_2O_3 , либо смесь этих фаз; 2) Средний размер кристаллов FeOОН и γ - Fe_2O_3 при фиксированном значении рН монотонно увеличивается с ростом температуры; 3) Фазовый и дисперсный (включая форму кристаллов) составы формирующегося при ГТО неравновесных FeOОН в воде и водных растворах КОН продукта зависят от трех основных факторов: ионного состава раствора, температуры термообработки, а также фазового состава FeOОН ; 4) Нижняя температурная граница t_1 макроскопического проявления ХП зависит от фазового и дисперсного составов FeOОН , ионного состава раствора, а кинетика и тип превращения, - наряду с этим, и от температуры термообработки. При близких параметрах термообработки температура t_1 ХП FeOОН изменяется в последовательности $t_1(\alpha) > t_1(\gamma) \approx t_1(\delta)$; 5) Фаза α - Fe_2O_3 , образующаяся в результате ХП α -, γ - и δ - FeOОН при термообработке в дистиллированной воде, характеризуется изометрической формой кристаллов. С ростом концентрации КОН в интервале $1 \text{ моль/л} \leq C_{\text{КОН}} < 3 \text{ моль/л}$ проявляются тенденции к увеличению линейных размеров кристаллов α - Fe_2O_3 , появлению у них огранки в виде октаэдрических и кубических форм, а при $C_{\text{МОН}} > 3 \text{ моль/л}$ изометрический габитус кристаллов сменяется пластинчатым. При этом: а) с ростом температуры или концентрации КОН в растворе при фиксированном значении другого параметра происходит монотонное увеличение среднего размера кристаллов α - Fe_2O_3 в направлениях их преимущественного роста; б) при прочих одинаковых параметрах ГТО размеры кристаллов α - Fe_2O_3 , формирующихся при ХП

фазы δ -FeOOH, в ~ 10 раз меньше, чем в случае смеси фаз α - + γ -FeOOH.

Существенные изменения (более чем в 10 раз) среднего размера кристаллов, а также их габитуса при фазовых и химических превращениях неравновесных FeOOH позволяют сделать вывод о том, что эти превращения реализуются по механизму «растворения–осаждения», включающим следующие процессы: а) растворения кристаллов неравновесной фазы с образованием аквагидроксикомплексов (АГК) Fe^{3+} -ионов; б) взаимодействия между АГК, в результате которого формируются зародыши новой фазы и полиядерные кристаллообразующие комплексы (КОК); в) встраивания КОК и АГК в поверхностный слой зародыша (кристалла). В работе рассмотрен возможный механизм образования и роста кристаллов α -FeOOH и α -Fe₂O₃ в растворах: состав и структура КОК, реакции, протекающие при встраивании КОК в поверхностный слой кристалла.

По результатам исследований был разработан оригинальный способ получения близкого к монодисперсному нанодисперсного α -Fe₂O₃ с пластинчатой формой кристаллов, путем гидротермальной обработки δ -FeOOH в растворах КОН, который позволяет варьировать средний размер кристаллов «железной слюдки» в интервале 100 – 800 нм в плоскости пластин и 20 – 80 нм – по толщине.

1. Клещев Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке / Д.Г. Клещев // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 1. С. 46-53.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВАНИЯ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ ПАРА

А.М. Кобелев¹, Н.М. Барбин^{1,2}, Д.И. Терентьев¹, С.Г. Алексеев¹

¹УрИ ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620062

²УрГАУ, ул.К.Либкнехта,42, Екатеринбург, 620062

На сегодняшний день основным источником энергии в мировом масштабе являются тепловые электростанции (около 62 % доли в мировом производстве энергии). Достоинства тепловых электростанций очевидны: строительство требует меньше финансовых вложений, нет угрозы для здоровья человека при их разрушении. К недостаткам относится то, что для работы используются невозобновимые ресурсы, вырабатывается очень много отходов. На втором месте по производству энергии находятся гидроэлектростанции (около 20%) достоинства которых заключаются в том, что для работы используются неисчерпаемые ресурсы. Недостатки: длительное и дорогое строительство, которое сопровождается затоплением площадей и плодородных земель. Около 17% доли в мировом производстве энергии занимают атомные электростанции. Преимущества атомных электростанций заключаются в относительно дешевой энергии, малом количестве рабочих сил, относительно небольшие размеры станций. Недостатками являются: опасность для жизни людей в виде радиации и ужасные последствия при авариях, сложное устранение неисправностей из-за большой радиации, накопленные отработанного ядерного топлива [1].

В России на данный момент в работе находятся 30 блоков атомных электростанций, их суммарная мощность составляет 29956 МВт (17% от всего производимого электричества в России). Наиболее распространены два типа реакторов: водо-водяной энергетический реактор (ВВЭР) и реактор большой мощности канальный(РБМК). Характерные отличия ядерных реакторов в том, что в ВВЭР в качестве теплоносителя и замедлителя используется вода, а в РБМК в качестве замедлителя-графит, в качестве теплоносителя - вода [2].

Радиоактивный графит реакторов типа РБМК содержит продукты активации и радионуклиды (^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{90}Sr , и др.). Радионуклиды образуются в результате протечек теплоносителя и попадания фрагментов топлива в графитовую кладку[3].

В данной работе рассматривается поведение радионуклидов Cs, Eu при нагревании радиоактивного графита в атмосфере пара. Высвобождение радионуклидов в окружающую среду возможно в результате аварии на атомной электростанции типа РБМК.

Исследования поведения радионуклидов Cs, Eu накопленных в графите ядерного реактора при высоких температурах проводились методом термодинамического моделирования [4-6]. Экспериментальные способы исследования процессов такого рода трудноосуществимы [7]. Метод термодинамического моделирования применялся для изучения свойств неорганических веществ при высоких температурах в металлургии и материаловедении [8] а также в физике [9-12]. Ниже приведены результаты термодинамического моделирования.

При температуре от 373 до 473 К конденсированный Cs_2CO_3 исчезает и увеличивается содержание конденсированного CsCl до 100 % мол. В диапазоне температур от 473 до 673 К цезий находится в виде конденсированного CsCl. На участке температур от 673 до 873 К уменьшается содержание конденсированного CsCl (99,34-4,79 % мол.) и увеличивается содержание парообразного CsCl до 94,96 % мол. При увеличении температуры 100К конденсированный CsCl исчезает и увеличивается содержание парообразного CsCl на 4 % мол., CsOH на 1,54 % мол. В диапазоне температур от 973 до 1073 К увеличивается содержание парообразного CsOH (1,54-7,29 % мол.) и уменьшается содержание парообразного CsCl (98,07-42,44 % мол.). На участке температур от 1073 до 1273 К уменьшается содержание парообразного CsCl (92,11-36,49 % мол.) и увеличивается содержание парообразного CsOH (7,29-34,47 % мол.), ионизированного Cs^+ до 28,34 % мол. При температуре от 1273 до 1473К парообразные CsCl, CsOH исчезают и содержание ионизированного Cs^+ увеличивается до 100 % мол. В диапазоне температур от 1473 до 3273 К цезий находится в виде ионизированного Cs^+ .

В интервале температур от 373 до 673К исчезает конденсированный Eu_2O_3 и увеличивается содержание конденсированного EuOCl до 100 % мол. При температуре от 673 до 873К европий находится в виде конденсированного EuOCl (~99 % мол.) и EuO (~1 % мол.). На участке температур от 873 до 1073К увеличивается содержание конденсированного Eu_2O_3 до 75,5 % мол., EuO до 15,5 % мол. и уменьшается содержание конденсированного EuOCl до 9 % мол. При температуре от 1073 К до 1373К исчезают конденсированные Eu_2O_3 , EuOCl и увеличивается содержание конденсированного EuO до 100% мол. В диапазоне температур от 1373 до 1673К европий находится в виде конденсированного EuO. На участке температур от 1673 до 1973 К конденсированный евро-

пий переходит в парообразные EuO , Eu и ионизированный Eu^+ . В интервале температур от 1973 до 2873К увеличивается содержание парообразного EuO (37-51 % мол.) и уменьшается содержание ионизированного Eu^+ (44,8-36 % мол.). При повышении температуры до 3273 К уменьшается содержание парообразного EuO (51-44% мол.) и увеличивается содержание ионизированного Eu^+ (36-45% мол.). Содержание парообразного Eu уменьшается на участке температур 1973-3273 К до 11% мол.

В работе проведено термодинамическое моделирование термических процессов при нагревании радиоактивного графита в атмосфере пара.

Термодинамический анализ показал, что радионуклид Cs в интервале температур от 1473 до 3273 К находится в ионизированном состоянии в виде Cs^+ . Радионуклид Eu на участке температур от 1973 до 3273 К находится в виде парообразных EuO (~46 % мол.), Eu (~14 % мол.) и ионизированного Eu (~40% мол.).

Полученные данные необходимо учитывать при возможных авариях на атомных электростанциях типа РБМК.

1. Нетрадиционные источники энергии: Основные источники энергии в мире // Электр. дан. Режим доступа URL: <http://www.neo-energy.ru> (дата обращения 03.02.2016).
2. Росатом: Производство электроэнергии. // Электр. дан. Режим доступа URL: <http://www.rosatom.ru> (дата обращения: 25.01.2016).
3. А.А. Цыганов, В.И. Хвостов, Е.А. Комаров и др. // Известия Томского политехнического университета. 2007. №2. С. 94-98.
4. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. – М.: Металлургия, 1994.
5. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов. – Чел.: Изд-во ЮУрГУ, 2002.
6. Барбин Н.М., Алексеев С.Г., Алексеев К.С. // Известия Южного федерального университета. Технические науки. 2013. № 8. С. 260.
7. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. С.96.
8. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.Л. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. – Екб: УрО РАН, 2002.
9. Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. / IX семинар вузов по теплофизике и энергетике(Казань.2015). С. 360.
10. Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. // Пожаровзрывобезопасность.2014. Т. 23. № 10. С. 87.
11. Кобелев А.М., Сидаш И.А., Барбин Н.М., Бородин А.А., Пешков А.В. // Техносферная безопасность. 2015. №1 (6). С. 74.
12. Кобелев А.М., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. / Всероссийская конференция XXXI «Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск 2015). С. 525-527.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КОМПОЗИТ CdS/TiO₂ КАК ФОТОКАТАЛИЗАТОР В РЕАКЦИЯХ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,2,4-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА

Н.С.Кожевникова¹, Т.И.Горбунова², А.С.Ворох¹, А.Я.Запелалов²,
М.Г.Первова², М.Ю. Янченко¹, Л.Ю. Булдакова¹

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

²*ИОС УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22, ул. Академическая, 20,
Екатеринбург, 620990*

Полихлорированные ароматические углеводороды относятся к токсичным соединениям и при аккумуляции в живых организмах обладают мутагенными, канцерогенными, тератогенными и др. негативными свойствами. Долговременное использование этих продуктов в качестве растворителей, фумигантов, инсектицидов, дезинфекционных средств, компонентов теплоносителей и трансформаторных жидкостей привело к их широчайшему распространению во всех объектах окружающей среды (воде, воздухе, почве). В связи с этим задача очистки природных матриц от хлорароматических загрязнителей стала важной экологической проблемой.

Известно, что хлорароматические углеводороды являются термически стабильными соединениями, и их уничтожение путем сжигания на воздухе до продуктов полной минерализации представляет собой чрезвычайно энергоемкую и практически невыполнимую задачу из-за возможного образования еще более токсичных веществ – полихлордибензофуранов (ПХДФ) и полихлордибензодиоксинов (ПХДД). Одним из перспективных способов обезвреживания хлорароматических соединений, базирующимся на принципах «зеленой химии», является фотокаталитическое дехлорирование (ФКДХ). В этой области значительное число опубликованных работ касается применения катализаторов на основе частиц диоксида титана (TiO₂) с различной размерностью. Однако фотокатализ с использованием TiO₂ имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3.0 – 3.2 эВ, поглощение света TiO₂ лежит в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов под действием видимого излучения составляет менее 10 % [1].

В данной работе исследовано ФКДХ 1,2,4-трихлорбензола (1,2,4-ТХБ) с использованием катализатора на основе наноструктурированного TiO₂, допированного наночастицами CdS. Нанокристаллическое состояние позволило увеличить удельную поверхность катализатора, а

присутствие CdS обеспечило повышение эффективности процесса разделения зарядов. В данной работе синтез наноструктурированного композита CdS/TiO₂ проведен золь-гель методом, в котором реализована идея использования в качестве среды для гидролиза прекурсора Ti(OBu)₄ стабильного коллоидного раствора наночастиц CdS [2]. При этом наночастицы CdS играли роль центров кристаллизации TiO₂, и образование золя TiO₂ происходило, минуя стадию гелеобразования.

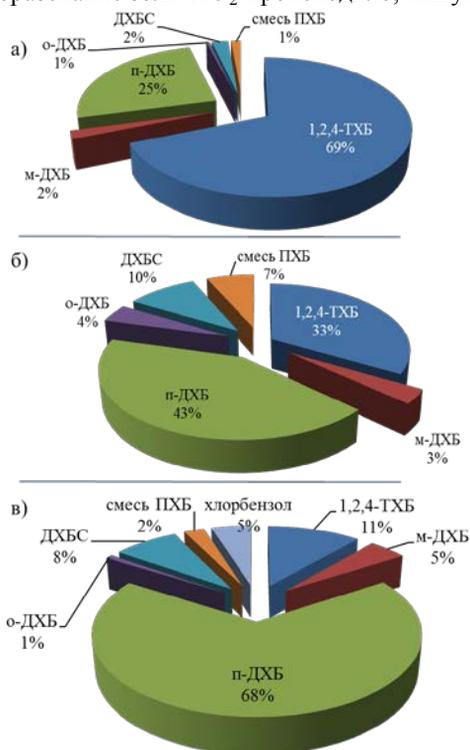


Рис. Состав продуктов фотокаталитического дехлорирования 1,2,4-ТХБ в зависимости от времени облучения, ч: а) 7.5; б) 25; в) 50

Матрица TiO₂, полученная в ходе золь-гель процесса, является аморфной с нанокристаллической фазой анатаза, доля которой зависит от скорости гидролиза Ti(OBu)₄. Количество наночастиц CdS, образовавшихся в коллоидном растворе и участвующих в сенсбилизации матрицы TiO₂, определяется начальным мольным соотношением CdS:Ti(OBu)₄.

Комплексный анализ данных по рентгеновской дифракции, оптическому поглощению, электронно-микроскопическим и химическим исследованиям доказал создание наноструктурированного композита CdS/TiO₂ с массовой долей CdS, не превышающей 3%.

Для оценки возможности применения полученного композита

CdS/TiO₂ для ФКДХ 1,2,4-ТХБ провели серию экспериментов. Для этого в кварцевый реактор, снабженный обратным водяным холодильником и компрессором для аэрации, вносили раствор 1,2,4-ТХБ в метаноле. Добавляли навеску композита CdS/TiO₂ в количестве 20 мол. % в расчете на чи-

стый TiO_2 . Реактор размещали на расстоянии 10 см от ртутной лампы ДРТ-240 (длина волны $\lambda_{\text{max}} = 240\text{--}320$ нм, лучистый поток при λ_{max} 24,6 Вт), облучение продолжали в течение заданного промежутка времени. По окончании процесса ФКДХ реакционную смесь анализировали методом ГХ-МС.

Как показали результаты, основным продуктом дехлорирования 1,2,4-ТХБ является *n*-ДХБ. В продуктах ФКДХ также обнаружены *m*-дихлорбензол (*m*-ДХБ), *n*-дихлорбензол (*n*-ДХБ), *o*-дихлорбензол (*o*-ДХБ), дихлорбензиловый спирт (ДХБС), смесь полихлорбифенилов (ПХБ). Количественный состав продуктов ФКДХ представлен на Рис., из которого видно, что начальное количество 1,2,4-ТХБ заметно снижается со временем: через 7,5 ч оно составляет 69 %, а через 50 ч – 11 %. Через 50 ч облучения в продуктах ФКДХ в сравнительно больших количествах обнаружен хлорбензол (~ 5%). Более токсичные ПХДФ и ПХДД не зарегистрированы. В ходе ФКДХ обнаружено снижение величины рН до 1-2, что свидетельствует об образовании HCl и еще раз доказывает протекание реакции дехлорирования 1,2,4-ТХБ.

Таким образом, композит CdS/TiO_2 продемонстрировал каталитическую активность в реакциях ФКДХ 1,2,4-ТХБ, что доказывает эффективность предложенного метода синтеза нанокристаллического композитного катализатора, возможность снижения содержания токсичных наночастиц CdS с матрице TiO_2 без потери фоточувствительности композита и перспективность его использования в реакциях дехлорирования хлорароматических углеводов.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы УрО РАН (проект № 15-21-3-6).

1. Kitano M., Matsuoka M., Ueshima M., Anpo M. // Appl. Catal. A. 2007. V. 325. P. 1–14.
2. Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Горбунова Т.И. и др. // ДАН. Серия физическая химия. 2016. Т. 467. № 6. С. 675-678.

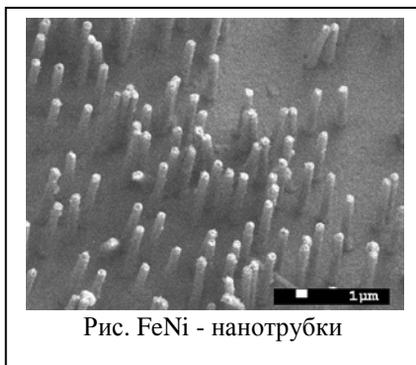
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ FeNi НАНОСТРУКТУР

А.Л. Козловский¹, М.В. Здоровец^{1,2}

¹ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, ул. Сапиева, 2, Астана, Казахстан, 010000,

²УрФУ им. Первого президента РФ Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19,
Екатеринбург, 620002

Особый интерес к изучению наноразмерных материалов, в том числе нанопроволок и нанотрубок различных металлов, обусловлен в первую очередь тем, что микро- и наноразмерные структуры существенно отличаются своими свойствами от макроструктур. В работе рассмотрено получение Fe/Ni нанотрубок в порах шаблонных матриц на основе ПЭТФ методом электрохимического осаждения.



Изменяя условия осаждения можно контролировать геометрические параметры наноструктур, такие как внутренний диаметр, высота и толщина стенок, а также элементный и фазовый состав. Определены константы объемной скорости осаждения для каждой разности потенциалов, знание которых позволило контролировать процесс роста

наноструктур. Методом рентгеновской дифракции установлено, что состав исследуемых образцов соответствует твердому раствору замещения атома железа атомом никеля с преобладанием ОЦК – фазы α -Fe для образцов, полученных при разности потенциалов от 1.0 до 1.6 В. Для образцов, полученных при разности потенциалов 1.8 – 2.0 В наблюдается две фазы: ОЦК – фаза α -Fe и ГЦК – фаза Ni, причем ГЦК – фаза является доминирующей для образца полученного при разности потенциалов 2.0 В, что может быть обусловлено большим содержанием Ni в структуре нанотрубок.

МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$

Л.А. Кокшарова¹, Н. А. Жук¹, Н. В. Чежина², В. П. Лютоев³,
Б. А. Макеев³, С. С. Шевчук³, А.Н. Низовцев⁴

¹*Сыктывкарский государственный университет имени Питирима
Сорокина, Октябрьский проспект 55, Сыктывкар, 167001*

²*Санкт-Петербургский государственный университет
Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504,*

³*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Первомайская 54,
Сыктывкар, 167000*

⁴*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Коммунистическая 28,
Сыктывкар, 167000*

Интерес исследователей к висмутсодержащим слоистым перовскитоподобным оксидам, обладающим структурой фаз Ауривилиуса, обусловлен обнаружением у данного типа соединений сегнетоэлектрических свойств [1]. В связи с этим осуществляется активный поиск новых представителей этого класса, немалый интерес представляют особенности структуры соединений и технологии синтеза, особо актуальна задача изучения электронного состояния парамагнитных атомов, распределенных в катионных позициях перовскитовых слоев, и влияния допантов на физические свойства соединений [2, 3].

В настоящей работе методами ЭПР и статической магнитной восприимчивости исследовано электронное состояние и характер межатомных взаимодействий атомов железа в твердых растворах ниобата висмута $\text{Bi}_2\text{BaNb}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{9-\delta}$, кристаллическая структура которого описывается пространственной группой $A2_1am$ ($a = b = 0.5567$ и $c = 2.5634$ нм) и характеризуется чередованием висмутокислородных слоев с перовскитоподобными блоками толщиной в два слоя ниобий-кислородных октаэдров [4].

1. Смоленский Г.А., Исулов В.А., Аграновская А.И. // Физика твердого тела. 1959. Т.1. № 1. С. 169.
2. Гегузина Г.А., Шуваев А.Т., Шуваева Е.Т., Шилкина Л.А., Власенко В.Г. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 59.
3. Isupov V. A. // Ferroelectrics. 1996. Vol. 189. P. 211.
4. Kennedy I.J. Kennedy B.J. Gunawan, Marsongkohadi // J.Sol. St. Chem.1996. Vol. 126. P. 135.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОК Cu-Sb

В.Ю. Колосов¹, Л.М. Веретенников^{1,2}, А.А. Юшков¹

¹*УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*

²*УрГЭУ, ул. 8-е Марта, 62, 620144*

Тонкие плёнки на основе сурьмы используются в устройствах и разработках энергонезависимой памяти (на фазовых переходах аморфная фаза – кристалл) и термоэлектриков. В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей микроскопии (СЭМ) исследовались кристаллы, растущие в тонких двухслойных пленках Cu-Sb.

Пленки толщиной 10-20 нм были получены последовательным (сначала медь, а поверх нее сурьма) термическим распылением веществ в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па на слюду, предварительно покрытую слоем тонкого (~ 10 нм) аморфного углерода, необходимого для исключения влияния кристаллической подложки на кристаллизацию исследуемой пленки. С помощью выбора специальной геометрии распыления веществ в пленке создавался «градиент» толщины – толщина пленки изменялась от максимальной до нулевой в пределах одной-двух ячеек электронно-микроскопической сетки, причем, толщина пленки меди была минимум на порядок меньше толщины слоя сурьмы. Это связано с тем, что в ряде случаев тонкие слои меди оказывают аморфизирующие действие на слои нанесенные поверх меди. Например, теллур, напыленный на слюду с подслоем углерода, невозможно получить в аморфном состоянии, а при напылении его на промежуточный тонкий слой меди слой теллура является аморфным и в нем можно выращивать отдельные монокристаллы [1]. И одной из целей данной работы была попытка получить аморфную пленку сурьмы. Исследования проведены на JEM-2100 (200 Кв) и LVEM5 (5 Кв) с использованием метода изгибных контуров экстинкции [2] и микродифракции, с привлечением рентгеновского микроанализа, а также СЭМ и СПЭМ этих же микроскопов.

Вся пленка была изначально закристаллизована, вероятно из промежуточного аморфного состояния, о чём свидетельствуют малодефектные зерна-монокристаллы и многочисленные совершенные картины изгибных контуров, характерные для кристаллизации аморфных плёнок (рис.1, а). Сурьма имела ромбоэдрическую решетку

со следующими параметрами: $a = b = 0,430$ нм, $c = 0,1127$ нм (ASTM карточка 35-0732).

Из микрофотографии видно, что в кристаллической плёнке, наблюдаются зёрна двух типов: достаточно крупные зерна сурьмы, размерами ~ 1 мкм и более, с ориентировками близкими к $[001]$, а также мелкие, размерами менее $0,5$ мкм, более темные зерна соединений меди и сурьмы, о чем свидетельствуют данные рентгеновского микроанализа. Мелкие кристаллы соединений меди и сурьмы хорошо видны и при работе микроскопа в сканирующем режиме при меньшем увеличении (рис. 1, б). Следует отметить, что при более ранних исследованиях пленок Cu-Te [1] кристаллических зерен соединений меди и теллура не наблюдалось.

Кристаллы сурьмы имели решетку с внутренним искривлением. Искривление плоскостей решетки кристаллов, растущих в тонких пленках, наблюдается достаточно часто и может достигать больших значений – до 120° на 1 мкм [3] и более.

Искривление плоскостей кристаллической решетки сурьмы рассчитывалось преимущественно по зонно-осевым картинам. На рис. 1, а указаны оси зон, которые использовались для расчета искривления решетки. Между осями зон $[001]$ и $[\bar{2}12]$ угол $18,3^\circ$ и искривление кристаллической решетки (градиент разориентировки вокруг оси, лежащей в плоскости плёнки) составляет 54° на 1 мкм, а между осями зон $[225]$ и $[\bar{2}\bar{1}2]$ угол $16,7^\circ$ и искривление 101° на 1 мкм.

Мелкие кристаллы соединений меди и сурьмы (рис. 1, в), как было установлено с помощью микродифракции (рис. 1, г), являются кристаллами Cu_2Sb с тетрагональной решеткой с параметрами $a = b = 0,400$ нм, $c = 0,610$ нм (ASTM карточка 03-1023). Кристаллы антимонида сурьмы также имели искривленную кристаллическую решетку. Локальный изгиб решетки кристалла Cu_2Sb (рис. 1, в) рассчитывался по расстоянию между яркими изгибными контурами $[200]$ и $[\bar{2}00]$ (рис. 1, г): радиус изгиба равен $0,75$ мкм, а искривление плоскостей кристаллической решетки 80° на 1 мкм.

Толщина кристаллов оценивалась с помощью темнопольных изображений кристаллов в свете наиболее ярких рефлексов дифракционных картин по расстоянию между дополнительными максимумами [4] (ближними, т.к. дальние отсутствовали). Для обоих кристаллов такие несколько заниженные оценки толщины дают порядок 10 нм.

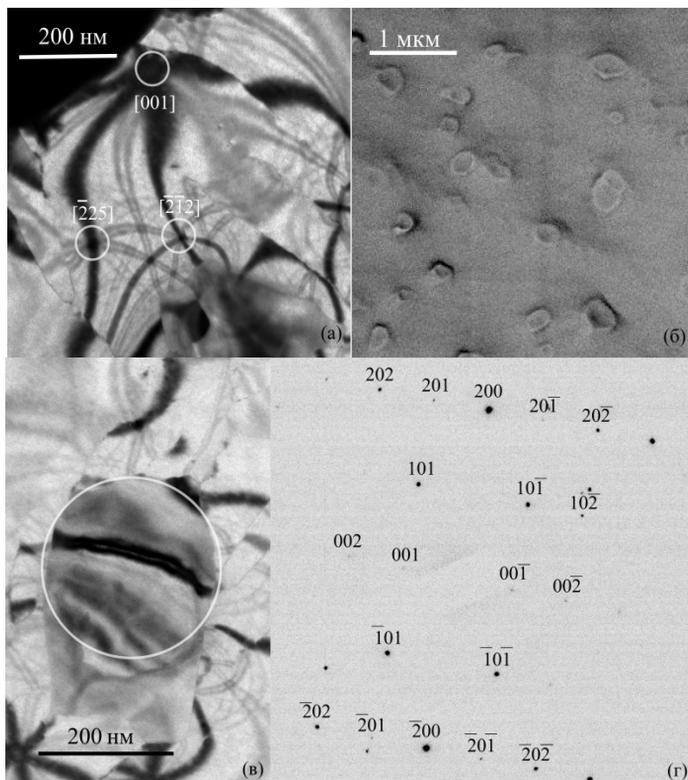


Рис. 1. (а) ПЭМ изображение закристаллизованного участка пленки, где кружками отмечены кристаллографические оси зон, для идентификации которых использовался режим микродифракции; (б) СЭМ изображение закристаллизованного участка исследуемой пленки; (в) ПЭМ изображение кристалла Cu_2Sb (выделен кругом); (г) дифракционная картина с выделенной области, отвечающая оси зоны $[010]$

Поддержано Минобрнауки и Прог. 211 правительства РФ (№ 02.A03.21.0006).

1. Болотов И.Е., Кожин А.В. // ФТТ. 1973. Т. 15. С. 620-622.
2. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu. // Phys. Stat. Sol. 1982. V. 69a. P. 85-96.
3. Kolosov V.Yu., Thölen A.R. // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1829-1840.
4. Delavignette P., Vook R.W. // Phys. Stat. Sol. 1963. V. 3. P. 648-653.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИМОРФНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГРАФЕНА

А.Е. Коченгин¹, Е.А. Беленков¹

¹ЧГУ, ул. Бр. Кашириных, 129, Челябинск, 454001

Получить материалы с требуемыми свойствами возможно за счет изменения их химического состава. Однако в случае углеродных материалов значительной вариации свойств можно добиться за счет формирования различных полиморфных разновидностей [1, 2]. Выполненные ранее теоретические исследования структуры полиморфов графена доказали возможность существования четырех основных структурных разновидностей, состоящих из атомов в кристаллографически эквивалентных позициях [3-5]. Вероятно, возможно существование других полиморфов графена, состоящих из атомов в двух-, трех- и т.д. кристаллографических позициях. В данной работе разработана модельная схема получения структуры различных полиморфов графена, с ее помощью получен ряд новых графеновых полиморфов, а также выполнены расчеты их структуры и свойств.

Схема модельного получения графеновых слоев является частным случаем общей модельной схемы получения углеродных структур предложенной в работах [6, 7]. Слой графена (относящиеся к структурной группе [2D_c, 3]) модельно могут быть получены в результате сшивки карбиновых цепочек (структурная группа [1D_c, 2]), выложенных на плоскость, так что каждая карбиновая цепочка имеет две соседних. Сшивку с одной из соседних цепочек будем обозначать символом А, а с другой – символом В. Для обозначения периодически повторяющихся сшивков будем использовать обозначение сшивки только в пределах элементарной ячейки.

Структура слоев графена, построенных по модельной схеме подвергалась геометрической оптимизации, после чего рассчитывалась зонная структура, плотность электронных состояний и полная удельная энергия, приходящаяся на один атом. Расчеты были выполнены методами теории функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA) [8].

В результате анализа при помощи модельной схемы получения графеновых слоев из карбиновых цепочек установлена возможность существования четырех новых полиморфных разновидностей графена из атомов в двух кристаллографически различных состоянии одиннадцати полиморфов из атомов в трех состояниях (табл. 1).

Таблица 1. Структурные характеристики и некоторые свойства полиморфных разновидностей графена (a , b – длины векторов элементарных трансляций, γ – угол между векторами трансляций, N – число атомов в элементарной ячейке, Def – деформационный параметр, ΔE_{total} – полная удельная разностная энергия, E_{sub} – энергия сублимации, E_g – ширина запрещенной зоны)

Слой	Параметры решеток			N, ат.	Def	ΔE_{total} , эВ/ат.	E_{sub} , эВ/ат.	E_g , эВ
	a , Å	b , Å	γ , °					
L_6	2.471		120	2	0	0	7.78	0
L_{4-8}	3.429		90	4	60	0.56	7.22	0
L_{4-6-8a}	3.801	4.554	90	6	46.5	0.54	7.24	0
L_{4-10}	4.622	4.648	116.3	6	79.5	1.07	6.71	0
L_{4-12}	5.946	5.039	115.9	8	89.0	1.33	6.45	0.59
L_{4-6-8b}	5.550	4.441	113.3	8	34.3	0.43	7.35	0
$L_{4-6-10a}$	5.234	4.547	90	8	-	0.9	6.88	0
$L_{4-6-12a}$	6.711	4.538	90	10	-	1.13	6.65	0.33
L_{4-8-10}	6.385	4.929	90	10	-	0.87	6.91	0
L_{4-6-8c}	6.356	4.404	90	10	-	0.35	7.43	0
L_{4-8-12}	6.385	4.929	90	12	-	1.08	6.7	0
$L_{4-6-10b}$	6.859	6.843	141.7	10	-	0.76	7.02	0.14
L_{4-6-8d}	6.672	6.656	138.6	10	-	0.56	7.22	0.15
L_{4-16}	8.713	8.700	147.9	12	-	1.55	6.23	0
L_{4-6-8e}	7.874	7.882	147.6	12	-	0.3	7.48	0.37
L_{4-6-8f}	7.568	4.582	90	12	-	0.49	7.29	0.13
$L_{4-6-12b}$	8.276	8.279	148.7	12	-	0.96	6.82	0.26

В полиморфных разновидностях графена из атомов в двух разных кристаллографических позициях периоды сшивки для этих слоев изменяются от трех до восьми атомов. Соотношение числа атомных позиций первого и второго типа в слоях L_{4-12} и L_{4-6-8b} – 1:1, а в слоях L_{4-6-8a} и L_{4-10} – 2:1. В слоях имеются четырех-, шести-, восьми-, десяти- и двенадцатиугольники. Два слоя L_{4-6-8a} и L_{4-6-8b} состоят из одинакового набора многоугольников, несмотря на то, что они получены сшивками с различными периодами (AAB и AABABBAВ соответственно).

Теоретический анализ показал, что при дальнейшем увеличении периода сшивки более двенадцати атомов невозможно получить графеновые слои, состоящие из атомов менее чем в четырех различных кристаллографических состояниях. Поэтому в таблице 1 приведено описа-

ние всех слоев из атомов в одной, двух и трех кристаллографических позициях, которые могут быть получены при сшивке карбиновых цепочек. Для графеновых слоев из атомов в трех различных позициях соотношение числа атомных позиций может быть 1:1:1, 2:2:1 или 1:2:1.

Параметры элементарных ячеек семнадцати полиморфных разновидностей графена, полученных при сшивке карбиновых цепочек приведены в таблице 1. Кристаллическая решетка одного из этих слоев (L_6) – гексагональная, еще одного (L_{4-8}) – квадратная, семь слоев имеют прямоугольные решетки и еще восемь косоугольные. Число атомов в элементарных ячейках графеновых слоев изменяется от 2 до 12. Удельная разностная энергия ΔE_{total} , вычисленная для негексагональных полиморфов относительно графена L_6 варьируется в диапазоне от 0.3 до 1.55 эВ/ат., а энергия сублимации E_{sub} – в диапазоне 6.25 до 7.48 эВ/ат. (табл. 1). Численные значения ширины запрещенных зон E_g , приведены в таблице 1. Для большинства слоев, изученных в данной работе, плотность электронных состояний на уровне энергии Ферми отлично от нуля. Для семи слоев ширина запрещенной зоны отлична от нуля и варьируется в диапазоне от 0.13 до 0.59 эВ (табл. 1).

Синтезировать новые полиморфы графена, по-видимому, возможно в результате полимеризации молекулярных соединений, имеющих структуру углеродного каркаса подобную структуре фрагментов слоев.

1. Pierson H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. Noyes, Park Ridge, NJ. 1993. 402 p.
2. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. УрО РАН, Екатеринбург, 2008. 169 с.
3. Коченгин А.Е., Беленкова Т.Е. // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 15. № 2. С. 270–277.
4. Коченгин А.Е., Беленкова Т.Е., Чернов В.М., Беленков Е.А. // Вестник ЧелГУ. Серия Физика. 2013. Т. 25. № 315. С. 40–47.
5. Беленков Е.А., Коченгин А.Е. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 10. С. 2071–2078.
6. Беленков Е.А., Грешняков В.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 8. С. 1640–1650.
7. Belenkov E.A., Greshnyakov V.A. // New Carbon Materials. 2013. Vol. 28. No. 4. Pp. 273–282.
8. Koch W., Holthausen M.C. A chemist's guide to density functional theory. Wiley-VCH, Weinheim. 2002. 293 p.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ РАСТВОРЕНИЯ Ln_2S_3 В ТРОЙНЫХ СУЛЬФИДАХ MeLn_2S_4

Е.В. Кошелева, Б.А. Ананченко, Т.В. Михайличенко, Ю.Н. Ушакова,
Т.А. Блинова, Л.А. Калинина

*Вятский государственный университет» ул. Московская, 36,
Киров, 610000*

Твердые растворы бинарных сульфидов на основе MeLn_2S_4 (Me – Ca, Ba; Ln – Y, Yb, Sm, Tm) позиционируются как твердые электролиты, основными носителями в которых являются ионы серы, а вклад электронной проводимости составляет менее 10^{-4} [1-3].

Для более детального понимания процессов ионного переноса в этих твердых электролитах необходимо исследование термодинамики процессов растворения бинарных сульфидов редкоземельных металлов в тройных тиолантантах щелочноземельных металлов.

Обнаружено, что движение ионов серы, с учетом типа химической связи, кристаллической структуры и соотношения геометрических размеров иона-носителя и каналов миграции, может реализовываться в кристаллических решетках типа Yb_3S_4 и CaFe_2O_4 . Структурный мотив этих фаз носит подобный характер. Отличия в структурах обусловлены главным образом геометрическим фактором. Катионы Ba^{2+} превышают размеры Ca^{2+} и формируют преимущественно структуру типа CaFe_2O_4 . Образование структурного типа CaFe_2O_4 из Yb_3S_4 можно представить как сдвиг по R-плоскости скольжения вдоль оси с. Поэтому можно ожидать, что изменения термодинамических характеристик процесса растворения Ln_2S_3 в MeLn_2S_4 в фазах представленных структурных типов должны описываться одинаковыми закономерностями.

Термодинамика образования твердых растворов на основе тернарных сульфидов изучалась электрохимическим методом в концентрационных цепях с переносом, ЭДС которых связана с химическим потенциалом бинарных сульфидов в тернарных и, как следствие, с их активностью и парциальной мольной энтальпией растворения [4, 5]. Изучалась зависимость активности, коэффициентов активности и электропроводности от состава твердых электролитов в подсистемах MeLn_2S_4 - Ln_2S_3 и MeLn_2S_4 - $\text{Ln}'_2\text{S}_3$. В качестве нормированного состояния выбрано содержание бинарных сульфидов в стехиометрических тройных сульфидах. Для всех исследованных систем коэффициенты активности допанта Ln_2S_3 уменьшались с

увеличением их содержания в тернарных MeLn_2S_4 . Скорее всего, это явление связано с образованием нейтральных и заряженных ассоциатов дефектов с противоположными зарядами типа $/V''_{\text{Me}} \cdot V_S'' /$ или $/V'''_{\text{Ln}} \cdot V_S'' /$ при увеличении их концентрации, что не противоречит феноменологической теории, рассматривающей поведение твердых электролитов подобно разбавленным растворам сильных электролитов по теории Дебая-Хюккеля [4]. Изучение температурной зависимости активности бинарных сульфидов позволило определить парциальные мольные энтальпии их растворения в тройных сульфидах с учетом зависимости $\overline{\Delta H} = f(\partial \lg a / \partial \frac{10^3}{T})$. Процесс растворения эндотермичен.

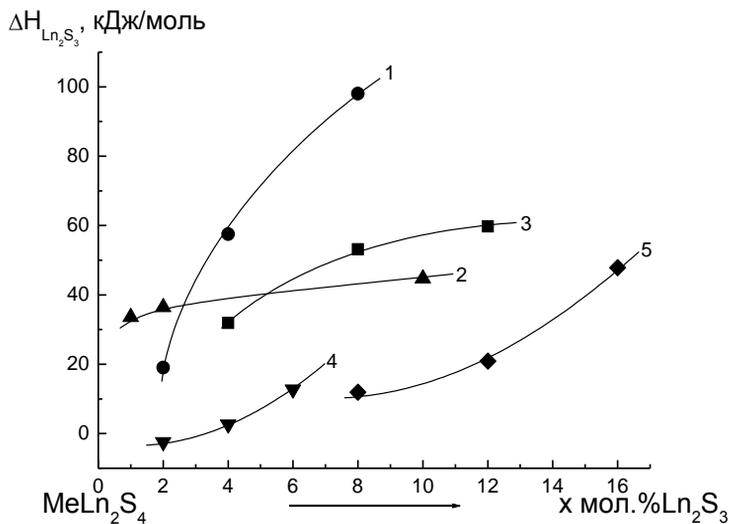


Рис. 1. Зависимость парциальной мольной энтальпии растворения допанта в стехиометрических MeLn_2S_4 от содержания допанта при температуре 673К:

- 1 (●) - CaY_2S_4 - Y_2S_3 ; 2 (▲) - CaYb_2S_4 - Yb_2S_3 ; 3 (■) - CaY_2S_4 - Yb_2S_3 ;
 4 (▼) - BaSm_2S_4 - Sm_2S_3 ; 5 (◆) - BaSm_2S_4 - Tm_2S_3 .

Для всех исследуемых систем наблюдается увеличение парциальной мольной энтальпии растворения с ростом количества допанта в пределах области гомогенности, что, в соответствии с [6] позволяет считать механизм дефектообразования и ионного переноса вакансионным. Причем формы кривых $\Delta\bar{H}_i = f(x \text{ мол. \% Ln}_2\text{S}_3)$ для фаз со структурным типом Yb_3S_4 (CaY_2S_4 - Y_2S_3 ; CaYb_2S_4 - Yb_2S_3 ; CaY_2S_4 - Yb_2S_3) отличается от формы кривых для фаз со структурным типом феррита кальция (BaSm_2S_4 - Sm_2S_3 ; BaSm_2S_4 - Tm_2S_3). Очевидно, определяющими в этом случае являются геометрический фактор и координационное число (в $\text{BaLn}_2\text{S}_4\text{KЧ} = 8$, а в $\text{CaLn}_2\text{S}_4\text{KЧ} = 7$).

1. Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А., Ананченко Б.А. и др. // Физика и химия стекла. 2009. Т.35. №3. С. 428-445.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела : в 2 т. / СПб.: Изд-во СПбГУ. 2010. Т. 2. 276 с.
3. Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Кошурникова Е.В. и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 6. С. 892-907.
4. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: «Химия». 1978. 312 с.
5. Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Медведева О.В. // Журн. Физической химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 1949-1954.
6. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов М.: Изд-во МГУ. 1974. 364 с.

ГИДРОСИЛИКАТНЫЕ НАНОСВИТКИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ, СИНТЕЗ, СВОЙСТВА

А.А. Красилин¹, Е.К. Храпова^{1,2}

¹ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Политехническая ул., 26,
Санкт-Петербург, 194021

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

В докладе рассматривается энергетическая модель сворачивания кристаллических слоёв со структурой хризотила и подобных ему слоистых гидросиликатов. Изменение энергии при сворачивании учитывает происходящие изменения упругой энергии, поверхностной энергии и появление межслоевого взаимодействия при сворачивании более чем на один виток.

С помощью численного моделирования определены параметры форм сечений (внешний диаметр, внутренний диаметр) для гидросиликатных наносвитков и нанотрубок различного состава и строения, проведено сравнение полученных значений с экспериментальными данными просвечивающей электронной микроскопии.

Особенности формирования наносвитков переменного состава рассматриваются на примере частиц $(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Теоретически и экспериментально показывается, каким образом введение изоморфной примеси оказывает влияние на морфологию продуктов гидротермальной обработки. Переход от тубулярной морфологии к пластинчатой рассматривается для случаев замещения катионов Mg^{2+} и Si^{4+} на Fe^{3+} , Al^{3+} , Ge^{4+} .

Автор выражает благодарность В.В. Гусарову за нескончаемые плодотворные обсуждения и неоценимую помощь в проявлении результатов исследования.



Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10252).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Al_2O_3 И $\text{Al}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$), СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРНЫМ СПОСОБОМ

В.Н. Красильников, И.В. Бакланова, В.П. Жуков, О.И. Гырдасова

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

Сесквиоксид алюминия относится к группе материалов повышенного спроса, широко используемых в технике и различных технологиях. Перечень практических приложений данного оксида охватывает обширный круг конструкционных и функциональных материалов, включая абразивы, керамики разных сортов, сорбенты, твердые электролиты, катализаторы и т.д. В последние годы предпринимаются попытки получения микро- и нанокристаллических люминофоров на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, допированного катионами трехвалентных лантаноидов (Ln^{3+}), в виде плотных прозрачных керамик, пленок и объемных пористых образцов. Привлекает доступность, низкая стоимость и вместе с тем высокая теплопроводность, химическая, механическая и радиационная стойкость $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что выгодно отличает его от традиционного матричного материала – сесквиоксида иттрия, склонного к химическому перерождению в условиях контактирования с естественными компонентами воздушной среды - диоксидом углерода и парами воды. Следовательно, сесквиоксид алюминия является реальным претендентом на роль матрицы при получении люминесцентных материалов путем его допирования катионами лантаноидов. Вместе с тем, для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющего гексагональную решетку, существует ряд препятствующих этому недостатков, среди которых главный – низкая степень замещения Al^{3+} на Ln^{3+} . Устранение этого недостатка возможно при использовании в качестве матрицы более толерантной по отношению к Ln^{3+} кубической γ -модификации сесквиоксида алюминия, которая может быть получена низкотемпературным прекурсорным способом.

Допированный углеродом сесквиоксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:n\text{C}$), является высокочувствительным люминесцентным дозиметром, который используется в радиационной дозиметрии и радиотерапии. Высокая радиационная чувствительность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обусловлена большой концентрацией кислородных вакансий (F и F^+ центров), индуцированных в материале в процессе его подготовки за счет обусловленной присутствием углерода сильно восстановительной среды. Однако для получения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:n\text{C}$ требуется нагревание смесей оксида с углеродом при очень высоких температурах. Поэтому все чаще предпринимаются попытки использования в качестве люминесцентного детектора нанодисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который готовят в виде пленок, пористых мембран и порош-

ков. Поскольку микроструктура, морфология и свойства материала существенно зависят от условий и технологии получения, то для синтеза наноразмерного сесквиоксида алюминия применяются различные физические и химические подходы: золь-гель метод, химическое осаждение,

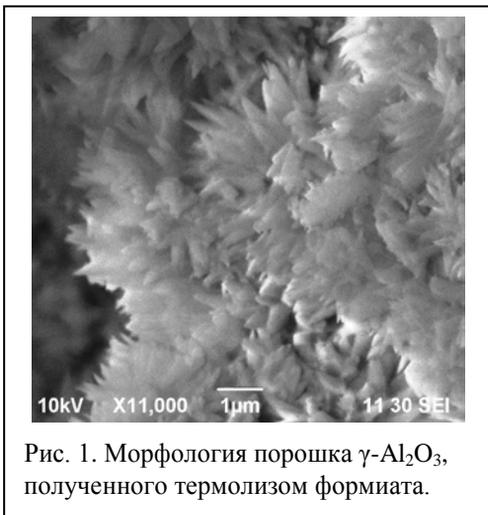
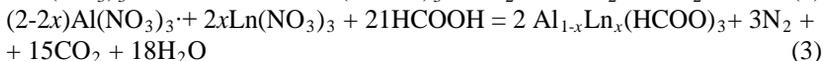


Рис. 1. Морфология порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного термолизом формиата.

механическое размалывание, микроволновый метод, пиролиз и другие. Аналогичные подходы применяются при получении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, допированного лантаноидами. Настоящая работа была предпринята с целью разработки прекурсорного способа синтеза оксидов Al_2O_3 и $\text{Al}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{O}_3$ со структурой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и исследования их люминесцентных свойств. В качестве прекурсора были выбраны формиат алюминия $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ и

твердые растворов состава $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{HCOO})_3$, синтез которых проводили с учетом возможности протекания следующих реакций [1]:



В результате термолиза $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{HCOO})_3$ были получены твердые растворы состава $\text{Al}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{O}_3$, где $x \leq 0.05$ (Eu) и $x \leq 0.125$ (Tb), обладающие яркой красной и зеленой люминесценцией соответственно. Интенсивность свечения повышается с ростом концентрации лантаноида, однако для $\text{Al}_{2-2x}\text{Tb}_{2x}\text{O}_3$ характерен эффект концентрационного тушения эмиссии [1]. Для продуктов термолиза $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ на воздухе и в инертной газовой среде, представляющих собой композиты из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и углерода с содержанием углерода не более 1 масс %, характерна интенсивная светло-голубая и белая люминесценция. На эмиссионных спектрах образцов композитов, полученных путем нагревания $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ при 750°C в течение часа (рис. 2) наблюдаются широкие полосы излучения в области 450 – 800 нм. Более интенсивно эмиссией характеризу-

ется образец, полученный отжигом в атмосфере гелия. Уменьшение концентрации углерода вследствие отжига образцов на воздухе при более высоких температурах приводит к понижению интенсивности эмиссии и даже к полному ее исчезновению. Следовательно, наличие углеродных примесей имеет важное значение для формирования люминесцентных свойств в сесквиоксиде алюминия.

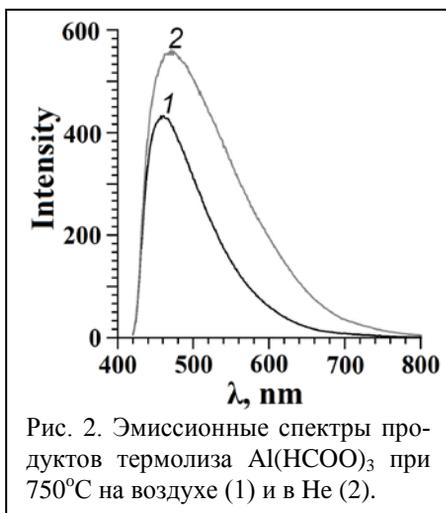


Рис. 2. Эмиссионные спектры продуктов термоллиза $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ при 750°C на воздухе (1) и в He (2).

С целью выявления элементов кристаллической структуры, ответственных за появление люминесценции нами были выполнены расчеты электронной зонной структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ идеального, а также содержащего ряд возможных дефектов. Расчеты выполнялись для 40-атомной элементарной ячейки, соответствующей гексагональной структуре с использованием псевдопотенциального метода в базе плоских волн VASP. Расчеты показали, что ширина запрещенной щели в бездефектном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 7.1 eV. Изучена зонная структура следующих возможных для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дефектов: 1) атомов углерода, замещающих атомы алюминия в октаэдрических и тетраэдрических позициях, 2) атомов углерода, внедренных в междоузельные позиции, 3) атомов углерода, замещающих атомы кислорода, связывающие между собой содержащие октаэдры или октаэдры с тетраэдрами, 4) кислородные вакансии алюминий на октаэдр-октаэдр или октаэдр-тетраэдр связях. Было показано, что единственным видом дефектов, который может быть ответственным за появление поглощения в ближней УФ- и видимой области спектра является атом углерода, внедренный в междоузельную позицию. Появление углеродных состояний внутри запрещенной зоны может обеспечить возбуждение с энергией от 3.3 eV и люминесценцию при энергиях 0.9, 1.9, 1.0 и 1.3 eV.

1. Красильников В.Н., Бакланова И.В., Гырдасова О.И. // *Mendelev Comm.* 2015. V. 26, P. 209–210.

НАБЛЮДЕНИЕ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Cd_{1-x}Fe_xO$ ($0 \leq x \leq 0.07$)

В.Н. Красильников¹, Т.В. Дьячкова¹, А.П. Тютюнник¹, О.И. Гырдасова¹,
В.П. Жуков¹, М.А. Перевозчикова², В.В. Марченков^{2,3}

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

²ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137

³УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Синтез функциональных наноматериалов привлекает внимание в связи с непрерывным расширением возможностей их практического применения. Прежде всего, это относится к широкозонным полупроводниковым оксидам, обладающим экстраординарными физическими свойствами, среди которых особое место занимает оксид кадмия, потенциальные возможности которого на данный момент реализованы недостаточно.

Наиболее широко и успешно реализуется потенциал CdO в различных электрических и фотоэлектрических устройствах, таких как элементы солнечных батарей, фототранзисторы, фотодиоды, фотосенсоры, панели плоских дисплеев, ИК детекторы. Наличие уникальных физических свойств и широкий спектр практических приложений обусловлены особенностями дефектной

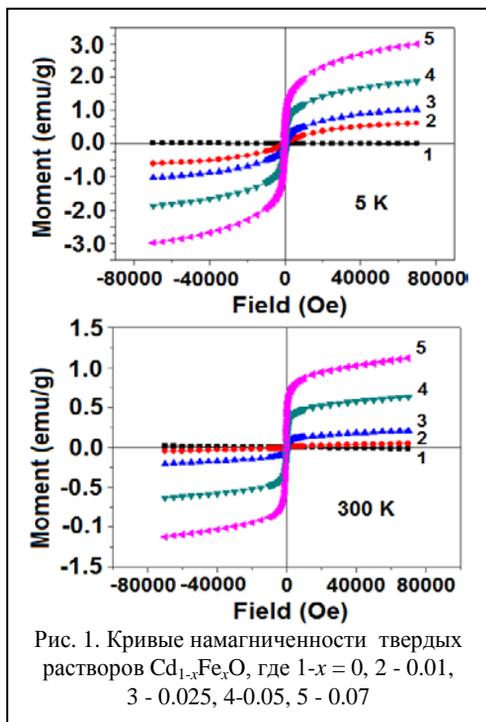
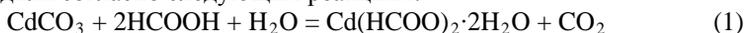


Рис. 1. Кривые намагниченности твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xO$, где 1- $x = 0$, 2 - 0.01, 3 - 0.025, 4-0.05, 5 - 0.07

структуры оксида кадмия. Присутствие даже очень малых количеств собственных дефектов оказывает глубокое влияние на его объемные электронные свойства, которые в свою очередь определяют возникно-

вание новых свойств, сильно зависящих от условий синтеза. Согласно последним литературным данным, в результате термообработки в вакууме и в атмосфере водорода оксид кадмия становится ферромагнетиком при комнатной температуре со значениями намагниченности 1.15 и 1.2 мему/г соответственно. Это говорит о том, что на базе матрицы оксида кадмия возможно создание функциональных материалов, сочетающих оптические, полупроводниковые и магнитные свойства. Еще больший эффект дает введение примесей магнитных металлов, в частности, железа. Допирование CdO небольшими количествами (~1-2 at %) железа приводит к резкому повышению электропроводности и появлению слабых ферромагнитных свойств, усиливающихся после выдержки образцов в вакууме или в атмосфере водорода. Однако под воздействием водорода часть кадмия переходит в элементарное состояние и фиксируется в виде примесной фазы методом РФА. Образование неоднородного ферромагнитного материала вследствие выделения кадмия из структуры оксида в виде металла понижает значимость полученных ранее результатов.

Задача получения ферромагнитных твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xO$ с высокими значениями намагниченности насыщения при комнатной температуре была решена авторами сообщения на базе низкотемпературного прекурсорного синтеза с использованием формиата состава $Cd_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ в качестве прекурсора. Формиаты кадмия и железа входят в группу изоструктурных хорошо растворимых в воде соединений общего состава $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, где $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ и Cd , способных образовывать друг с другом обширные твердые растворы. Для формиатов Cd и Fe установлено существование непрерывного ряда твердых растворов. Синтез формиатов кадмия и железа проводили согласно следующим реакциям:



Смешанный формиат получали упариванием растворов синтезированных по реакциям (1 и 2) формиатов. Для получения оксида прекурсор нагревали на воздухе в температурном интервале $300 \div 400^\circ C$ с отжигом при максимальной температуре в течение шести часов. Разработанным прекурсорным способом были впервые получены стабильные во времени ферромагнитные твердые растворы состава $Cd_{1-x}Fe_xO$ ($0 \leq x \leq 0.07$) со структурой каменной соли. Кривые намагниченности чистого оксида кадмия и образцов твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xO$, измеренные при 5 и 300 К, представлены на рис. 1. Видно, что величина намагниченности возрастает с увеличением концентрации железа как при

низкой температуре, так и при комнатной, достигая максимальных значений для образца с $x = 0.07$. Чистый CdO ведет себя как диамагнетик с ферромагнитной компонентой при обеих температурах. Величина намагниченности насыщения $\text{Cd}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ при $T = 300$ К равна 17.9 memu/g (0.09 μ_{B}/Fe), что почти в 7 раз выше известного результата [1], а для $\text{Cd}_{0.93}\text{Fe}_{0.07}\text{O}$ она составляет 905 memu/g (0.64 μ_{B}/Fe).

Первопринципные расчеты электронного строения были выполнены с целью выявления степени окисления и спинового состояния атомов железа, основных межатомных взаимодействий, приводящих к возникновению ферромагнетизма в допированном железом оксиде кадмия, а также оценки температуры Кюри. Расчеты проводились для 13 волновых векторов в неприводимой части зоны Бриллюэна. В расчетах обменно-корреляционных потенциалов использовалось обобщенное градиентное приближение. Разложение волновых функций проводилось по базису, состоящему из плоских волн с энергией до 500 eV, тогда как в разложении электронной плотности использовался базис с энергией плоских волн до 300 eV. Показано наличие химической связи между соседними атомами железа, приводящее к появлению ферромагнетизма посредством механизма прямого обмена. Вычисленное методом среднего поля [2] на основании первопринципных расчетов значение температуры Кюри составляет 507 К.

Таким образом, использование формиата $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсора дает возможность получать стабильные во времени ферромагнитные твердые растворы состава $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ с широкой областью гомогенности по железу, которые по величине намагниченности насыщения при низкой и комнатной температуре близки твердым растворам $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ синтезированным нами ранее прекурсорным способом путем термоллиза $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3, 4]. Преимущество разработанного метода синтеза заключается в возможности очень точно задавать элементный состав как прекурсора, так и продукта его термоллиза. При этом для получения образцов с высокими значениями намагниченности нет необходимости в использовании отжига в атмосфере водорода или при высоких давлениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект № 15-9-3-31 и РФФИ, проект № 15-03-02908-а.

1. Dakhel A.A., et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2014. V. 27. P. 2089–2095.
2. Hynninen T., et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. 122501.
3. Красильников В.Н., Дьячкова Т.В., Тютюнник А.П. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 8–12.
4. Krasilnikov V.N., Dyachkova T.V., et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 1-5.

НАНОДИСПЕРСНЫЙ КАРБИД ВОЛЬФРАМА (WC) И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ (WC:nC): СИНТЕЗ, MORFOЛОГИЯ, МИКРОСТРУКТУРА

В.Н. Красильников¹, Е.В. Поляков¹, Н.А. Хлебников^{1,2},
М.В. Кузнецов¹, Н.В. Таракина¹

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

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

Карбид вольфрама (WC) является представителем группы передовых керамических материалов большой промышленной значимости, так как имеет уникальный набор физико-химических свойств, который включает высокую температуру плавления, износостойкость, сопротивляемость к термоудару и очень высокую твердость, приближающую его к алмазу. В последние годы наблюдается рост интереса к наноструктурам

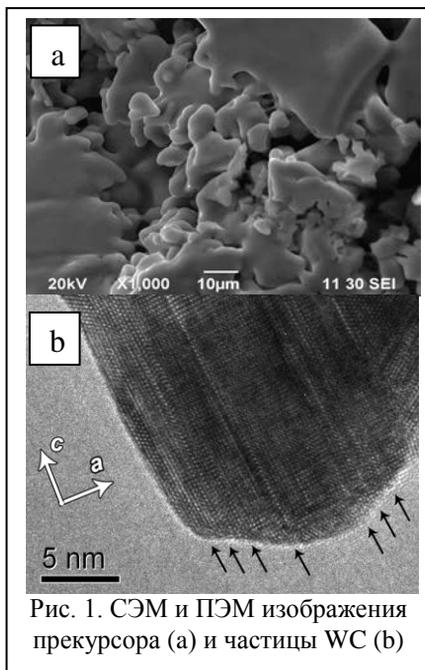


Рис. 1. СЭМ и ПЭМ изображения прекурсора (а) и частицы WC (b)

порошкам высшего карбида вольфрама, WC, к углеродсодержащим наноккомпозитам состава WC:nC. Последние рассматривают в качестве перспективных Pt-замещающих материалов для использования в качестве электродов, элементов электрохимических ячеек, материалов для электрокаталитической очистки бытовых и промышленных сточных вод и для производства водорода. В этой связи возникает необходимость в разработке методов синтеза данных материалов в нанодисперсном состоянии с различными морфологическими и размерными характеристиками частиц, а также в виде агрегатов с высокими значениями удельной площади поверхности.

Традиционный карботермический метод синтеза, заключающийся в многочасовом твердофазном отжиге смесей W или WO₃ с углеродом при температуре 1400-1600 °C в атмосфере водорода, широко использует-

ся для производства крупнокристаллического карбида вольфрама высокой степени чистоты. Однако этот подход к синтезу WC является чрезвычайно энергозатратным и не может быть использован для получения

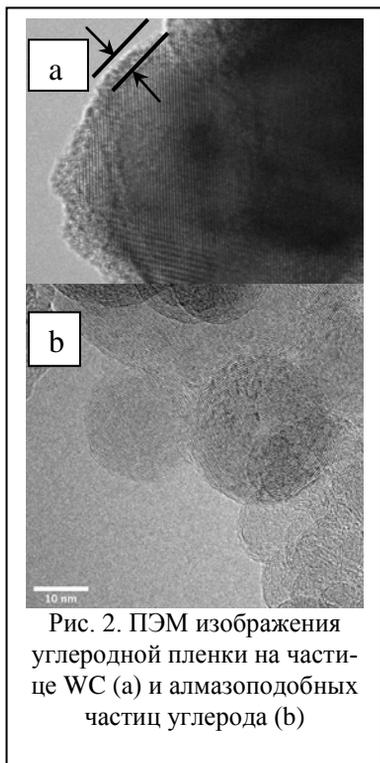
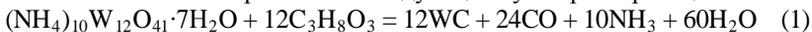


Рис. 2. ПЭМ изображения углеродной пленки на частице WC (a) и алмазоподобных частиц углерода (b)

нанодисперсных образцов. Это обстоятельство явилось предпосылкой для создания альтернативных методов, дающих возможность проводить низкотемпературный синтез нанодисперсного карбида вольфрама с заданными морфологией и размерами частиц, а также углеродсодержащих нанокомпозитов на его основе. Из ряда описанных в литературе методов синтеза нанопорошков WC и WC:nC особое место занимает прекурсорный синтез, основанный на использовании коллоидно-химических процессов с участием соединений вольфрама и углерода. Преимущества прекурсорного синтеза заключаются в возможности смешения компонентов на молекулярном уровне, регулирования дисперсности частиц прекурсора и продукта, значительном понижении температуры и сокращении времени синтеза.

Основная цель настоящей работы состояла в развитии прекурсорного подхода к технологии получения

нанодисперсного карбида вольфрама WC и нанокмозитов состава WC:nC с дозированным количеством сверхстехиометрического углерода, изучение природы и свойств которого имеет большое значение, поскольку он может быть выделен в виде пористого материала с очень высокими значениями удельной площади поверхности [1]. Синтез нанодисперсных образцов WC и нанокмозитов WC:nC проводили при использовании паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и глицерина в качестве источников вольфрама и углерода, соответственно, с учетом возможности протекания следующей суммарной реакции:



В результате проведенных экспериментов разработан оригинальный способ получения наноразмерного карбида вольфрама WC и нанокompозитов WC:nC, с размерами частиц 20-60 нм и 5-20 нм соответственно. Прекурсор в виде стеклоподобной массы (рис. 1а) гипотетического состава $WO_2(C_3H_6O_3)$, полученной термообработкой смеси $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 7H_2O$, глицерина и этиленгликоля, нагревали в инертной газовой среде со скоростью 15 град/мин до 1000–1100 °С. Концентрация активного углерода в прекурсоре и продукте его термообработки зависит от соотношения W/C в исходной смеси. При W/C = 1/3 наиболее вероятно образование чистого карбида вольфрама, при W/C = 1/4 и менее образуются композиты WC:nC. Относительно высокая скорость процессов карботермических превращений прекурсоров и низкие температуры превращения приводят к формированию оксидов и затем карбида вольфрама в ультра- и нанодисперсном состоянии. Последовательность превращений твёрдых фаз при нагревании прекурсора в температурном интервале 400 - 1100°C в атмосфере гелия может быть представлена в следующем виде: $WO_2(C_3H_6O_3) \rightarrow X \rightarrow W_{18}O_{49} \rightarrow WO_2 \rightarrow W \rightarrow W_2C \rightarrow WC$ (X – рентгеноаморфная фаза).

Полученное обсуждаемым методом нанодисперсное состояние WC и WC:nC подтверждают данные электронной микроскопии (рис. 1б и 2а). ПЭМ изображение, представленное на рис. 2а, демонстрирует морфологию композитов WC:nC, полученных при разных условиях термообработки прекурсора. Вследствие нагревания прекурсора в обычном режиме до 1000°C в атмосфере гелия морфология образующегося композита WC:nC представляет собой капсулированные углеродной массой наночастицы карбида вольфрама. При двукратном повышении скорости нагревания происходит образование каркасных структур, представляющих собой цепочки из сросшихся зёрен WC, угол срастания 60°. Анализ картин электронной дифракции указывает на формирование гексагональной ячейки с параметрами: $a \approx 2.93\text{Å}$, $c \approx 2.83\text{Å}$. Зерна карбида вольфрама содержат большое количество дефектов упаковки, чередующихся вдоль оси a в кристалле. Вероятнее всего, наблюдаемые дефекты могут быть описаны вектором смещения $1/6 \langle 11-23 \rangle$ в плоскостях $\{1-100\}$, характерным для гексагональной структуры WC. Образующая капсулы углеродная масса состоит из тонких слоёв аморфного углерода (данные КР, РФЭС), или агломерированных многослойных луковичных структур, имеющих сферическую форму и средние размеры 15-20 нм (рис. 2б). Эти углеродные образования можно химически изолировать в виде массы с удельной площадью поверхности до 2000 м²/г путём избирательного растворения частиц WC, например, в плавиковой кислоте.

Sc-, In-ДОПИРОВАННЫЕ ТИТАНАТЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

А.Г. Краснов¹, И.Р. Шейн², И.В. Пийр¹

¹ *Институт химии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167982*

² *Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, 620990*

Соединения на основе титаната висмута со структурой типа пирохлора могут быть перспективны в качестве материалов с высокой диэлектрической проницаемостью и малым током утечки. Более того получаемый в наноразмерном состоянии $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ обладает фотокаталитической активностью в видимой области спектра.

Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Sc}$, In) проводили твердофазным способом из оксидов. Шихту, полученную перетиранием реагентов, прессовали в виде таблеток и подвергали высокотемпературному прокаливанию. Выполнена аттестация полученных продуктов комплексом физико-химических методов (РФА, СЭМ, EDX, ДСК). Определены оптимальные варианты распределения допантов (Sc , In) по кристаллографическим позициям структуры пирохлора. Спектры поглощения записаны с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 1050 в диапазоне 190–1100 нм шаг 5 нм с использованием 150 mm InGaAs интегрирующей сферы.

Расчеты проведены в рамках теории DFT (density functional theory) методом проекционных присоединенных волн PAW (Projector Augmented Wave) по программе Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) с обобщенной градиентной аппроксимацией GGA (Generalized Gradient Approximation) обменно-корреляционного функционала в форме PBE.

В качестве начальной структуры использовали данные для $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (пространственная группа $Fd-3m$) из работы [1]. Допирование моделировали путем 25 ат.% замещения в ячейке $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ атомов висмута (титана) атомами Sc или In. В расчетах использованы энергия *cut-off* 400 эВ и *k*-сетка $8\times 8\times 8$. Оптимизацию параметров решетки и координат ионов проводили до тех пор, пока остаточные силы на атомах не становились меньше чем 0.5 мэВ/Å. После проведения оптимизации геометрии выполнены расчеты полной и парциальных плотностей состояний, зонных структур. Расчет спектров поглощения в

рамках пакета VASP произведен методом DFPT (density functional perturbation theory) при помощи преобразования Крамерса-Кронинга, интегрируя мнимую часть диэлектрической функции.

В работе приводится сопоставление результатов экспериментального исследования свойств и теоретических расчетных данных, которые хорошо согласуются друг с другом.

Так, в ходе синтеза соединений $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}$) формирование структуры пирохлора не происходит. Рассчитанные энергии образования положительны (0,41 и 2,84 эВ соответственно) и, следовательно, энергетически устойчивых кристаллических структур типа пирохлора не существует. В то же время для составов $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{In}$), полученные соединения содержат только фазу пирохлора. Энергия образования для $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ является отрицательной (-2,67 и -0,25 эВ соответственно), т.е. замещение атомов Bi на атомы Sc или In является энергетически выгодным процессом. Кроме того это подтверждается экспериментальным изучением распределения атомов допанта по позициям структуры пирохлора: атомы Sc, In преимущественно находятся в подрешетке висмута.

Данные по спектрам поглощения показывают хорошее совпадение экспериментальных результатов и теоретических расчетов (рис.1).

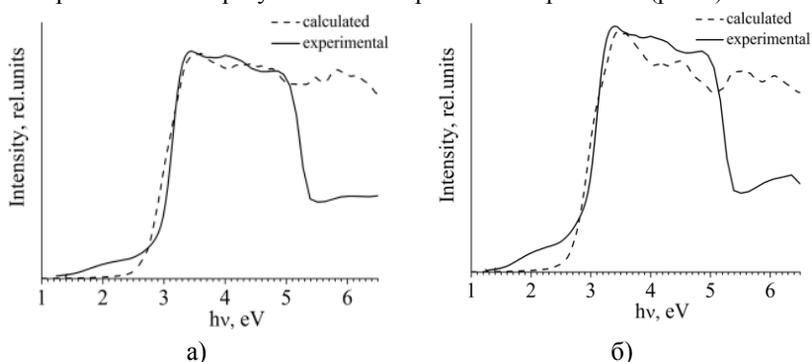


Рис.1. Спектры оптического поглощения а) $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$,
б) $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00153 мол_а).

1. Hector A.L., Wiggin S.B. // J. Solid State Chem. 2004. № 177. P. 139–145.

МЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАГНИЯ, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

Е.Ф. Кривошапкина¹, А.А. Ведягин^{2,3}, И.В. Мишаков^{3,4},
П.В. Кривошапкин^{1,5}

¹*Институт химии Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, д. 48, Сыктывкар*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

³*Томский политехнический университет, Томск*

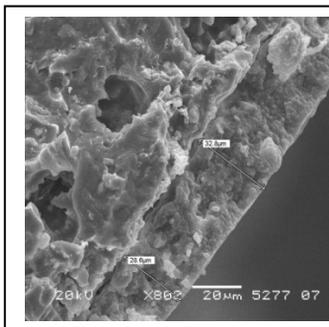
⁴*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

⁵*Сыктывкарский государственный
университет им. П.Сорокина, Сыктывкар*

В ряде практических приложений (глубокая очистка автомобильных выхлопов и промышленных выбросов) использование гранулированных катализаторов проблематично ввиду большого газодинамического сопротивления. Решением данной проблемы может служить нанесение каталитического состава в виде активного слоя на массивную подложку из пористой керамики или мембраны [1]. Преимуществами керамических мембран являются высокая рабочая температура, высокая механическая прочность и долговечность, стойкость к химически агрессивным средам, удобство регенерации мембран [2] и относительная простота получения (как правило, компактирование монофракционных порошков [3] или золь-гель способ [4]). Сочетание различных размеров и морфологии пор в одну монолитную матрицу приводит к получению керамических мембран. Макропористая керамическая основа обеспечивает химическую и механическую стабильности, а также высокую теплопередачу, низкий перепад давлений и высокую скорость внешней массопередачи за счет взаимосвязи между макропорами, в то время как микро/мезопористые покрытия обеспечивают функциональные возможности для конкретного применения мембраны, например, очистка газового потока от твердых частиц. Использование мембранно-каталитических реакторов позволяет добиться комплексной очистки отходящих газов промышленных объектов - механическая фильтрация и каталитическая нейтрализация потока

Среди методов производства мембран целесообразно выделить золь-гель технологии, которые позволяют получать широкий круг оксидных покрытий с контролируемой пористостью, толщиной и морфологией частиц. Синтез наноразмерных частиц основан на реакциях гидро-

лиза и конденсации, приводящих к формированию гелей - трехмерных сеток оксидов металлов из молекулярных предшественников. В целом, условия проведения химической реакции (концентрация, температура, природа прекурсоров) оказывают сильное влияние на структурные и морфологические характеристики твердой фазы.



В данной работе представлены экспериментальные результаты по получению и изучению строения и характеристик покрытий с различной морфологией частиц на основе тройной системы оксидов алюминия, магния и кремния, взятых в стехиометрическом соотношении, соответствующему составу кордирита. Синтез наночастиц проведен золь-гель методом из органических и неорганических прекурсоров. Синтез нановолокон проведен темплатным методом путем пропитки углеродных нановолокон золями тройной системы. Полученные системы были изучены методами дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа. Текстуальные характеристики, полученные по данным физической адсорбции-десорбции азота, позволили наблюдать за изменением площади поверхности, объема и размера пор. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали однородные по микроструктуре слои.

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ СП-2456.2016.1. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

1. Patcas F.C., Garrido G.I., Kraushaar-Czarnetzki B. // Chemical Engineering Science, 2007. Vol. 62. Pp. 3984-3990.
2. Казарян Т.С., Седых А.Д., Гайнуллин Ф.Г., Шевченко А.И. // Мембранная технология в решении экологических проблем газовой промышленности. – М.: Недра. 1997. 227 с.
3. Комоликов Ю.И., Благинина Л.А. // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. №5. С. 20-28.
4. Медведкова Н.Г., Назаров В.В. // Стекло и керамика. 1996. №4. С. 20-22.

ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ЗАКОНА ВЕГАРДА ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$

В.Е. Кротов

ИВТЭ УрО РАН, Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

При электролизе расплава $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}}\text{-UO}_2\text{Cl}_2\text{-ThCl}_4$ получены катодные осадки $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$, содержащие до 50 мол. % ThO_2 . Они образуются в результате одновременного протекания на катоде реакции восстановления ионов UO_2^{2+} до UO_2 и реакции обмена между UO_2 и ионами Th^{4+} , присутствующими в электролите. Установлено, что осадки являются кристаллическими, сплошными и представляют собой однофазный кубический твердый раствор $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$. Параметр его кристаллической решетки закономерно возрастал при увеличении среднего содержания диоксида тория в оксидной фазе (рис.). Здесь же приведены имеющиеся в литературе данные [1,2] для твердых

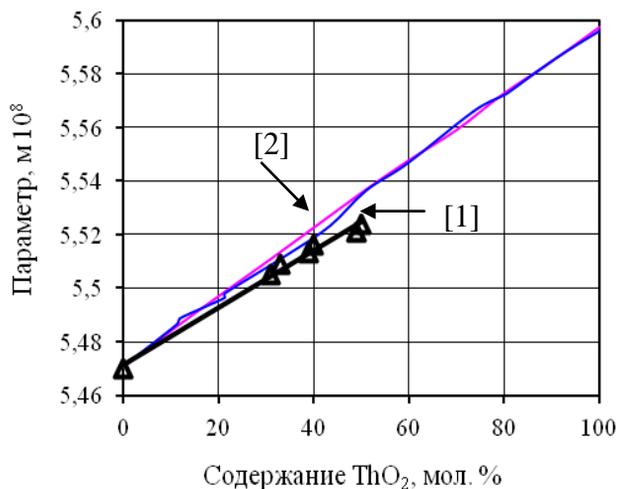


Рис. Изменение параметра кристаллической решетки твердого раствора $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ от состава катодного осадка

растворов $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$, которые получены спеканием порошкообразных диоксидов тория и урана. Результаты наших исследований находятся ниже литературных данных. Они не подчиняются закону Вегарда. В этой области составов он не выполняется и по данным работы [1]. Как и в нашем случае, значения параметра кристаллической решетки твердого раствора $\text{ThO}_2 - \text{UO}_2$ отклоняются в сторону меньших значений. Расхождение между нашими и литературными данными возможно вызвано различием в способах их получения. Не исключено, что при спекании порошков индивидуальных оксидов не достигается состояние равновесия по всему их объему вследствие низких коэффициентов диффузии ионов урана и тория в оксидной фазе. В условиях наших опытов твердый раствор $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$ образуется в результате взаимодействия ThCl_4 с UO_2 , который находится в непрерывно обновляемом поверхностном слое катодного осадка. Этот процесс не лимитируется диффузией ионов тория и урана в твердой фазе. Отличие от литературных данных может быть связано также с тем, что в качестве исходных данных при построении зависимости мы использовали средние значения содержания ThO_2 в катодных осадках $\text{UO}_2\text{-ThO}_2$. Не исключено, что расхождение результатов обусловлено иными причинами.

1. Balek V. // J. Nucl. Mater. 1988. V. 153. P. 41-49.
2. Kutty T.R.G., Khan K.B., Achuthan P.V., Dhami P.S., Dakshinamoorthy A., Somayajulu P.S., Panakkal J.P., Kumar Arun, Kamath H.S. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 389. P. 351-358.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВИСМУТ-, СТРОНЦИЙ- И НИКЕЛЬ- ЗАМЕЩЕННЫХ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА

Д.А. Кружков, О.С. Каймиева, Е.С. Буянова

УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Актуальным на сегодняшний день является поиск новых катодных материалов, среди которых особое место занимают перовскитоподобные соединения на основе LaMnO_3 . Допируя манганит лантана различными подходящими элементами, можно добиться его химической стабильности по отношению к материалу электролита, влиять на магнитные свойства материалов.

Целью данной работы является синтез, исследование структурных и магнитных характеристик соединений с общей формулой $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, где в качестве допанта на позицию лантана были выбраны ионы Sr^{2+} и Bi^{3+} ; Ni^{2+} на позицию марганца.

Образцы $\text{La}_{1-2x}\text{Sr}_x\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0.1-0.2$, $y=0.0-0.4$) получены твердофазным методом. В качестве исходных оксидов были взяты: La_2O_3 (LaO-D), SrCO_3 (ч.д.а.), Bi_2O_3 (ос.ч.), MnO_2 (ос.ч.), NiO (ос.ч.). Синтез проводили постадийно в интервале температур 600-1200 С. Время выдерживания на каждой стадии отжига составило 8 часов. Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью РФА (дифрактометр ДРОН – 3, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ - излучение). Из полученных дифрактограмм было определено, что формируется либо орторомбическая (Пр.гр. *Pnma*) либо ромбоэдрическая (Пр.гр. *R-3c*) структура в зависимости от состава. Для неортомоэдрических образцов зафиксировано наличие небольшого количества NiO. Были рассчитаны кристаллографические характеристики и найдено, что с увеличением содержания никеля в образцах элементарная ячейка сжимается, что согласуется со значениями радиусов замещаемых элементов ($r(\text{Mn}^{3+})=0.645\text{E}$ (HS), $r(\text{Mn}^{3+})=0.58\text{E}$ (LS), $r(\text{Ni}^{3+})=0.60\text{E}$ (HS), $r(\text{Ni}^{3+})=0.56\text{E}$ (LS)). Построены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки.

Методом атомно-абсорбционной (спектрометр SOLAAR M6) и атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр ICAP 6500) был уточнен химический состав исследуемых соединений. Методом лазерной дифракции (лазерный анализатор дисперсности SALD – 7101, Shimadzu) найдено, что распределение частиц порошков по размерам составляет 0.5-20 мкм. Методом гидростатического взвешивания была определена пористость спеченных брикетов, равная 19-28%. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (сканирующий

электронный микроскоп JEOL JSM 6390LA) подтверждено формирование пористой керамики с зёрнами различных форм и размеров и гомогенным составом, отвечающей заданной формуле. Проведено ТГ/ДСК исследование (термоанализатор STA 409 PC Luxx) в интервале температур 25-1000 °С. Образцы термически стабильны, фазовых переходов для соединений с ромбоэдрической структурой не выявлено. Исследование магнитных характеристик представленных соединений на магнетометре Фарадея в интервале температур 2-300 К показало, что при нормальных температурах образцы обладают парамагнитными свойствами. При температурах, близких к 0 К, образцы демонстрируют ферромагнитное поведение. Определены температуры Кюри для данных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00390).

СТРУКТУРНАЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ VIMEVOX, ГДЕ Me=Fe, Nb

А.А. Крылов, Ю.В. Емельянова, Е.С. Буянова

УрФУ, Мира 19, Екатеринбург, 620000

Работа посвящена исследованию границ области существования, структуры и транспортных характеристик кислородных проводников семейства VIMEVOX состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$. Соединения получены методом твердофазного синтеза и с использованием жидких прекурсоров.

Методом РФА показано, что при x от 0.2 до 0.6 образцы кристаллизуются в высокотемпературной γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Пр. гр. $I4/mmm$). Определены параметры элементарной ячейки соединений в зависимости от состава и температуры. Методом ИК-спектроскопии установлены частотные характеристики группировок металл-кислород кристаллической структуры изученных твердых растворов в средней и дальней ИК-области. Исследована устойчивость $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ во времени. Показано, что образцы, кристаллизующиеся в γ -модификации, сохраняют устойчивость в течение не менее 6 лет, в том числе при варьировании температуры.

Общую электропроводность твердых растворов исследовали методом импедансной спектроскопии с использованием платиновых и композитных ($\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ + $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$) электродов. Проведено исследование глубины проникновения платины в брикеты образцов VIFEVOX после измерения общей электропроводности, которое показало, что платина проникает вглубь брикета на 75 мкм за 6-7 часов измерений, не образуя при этом никаких соединений с компонентами твердого электролита. Для выявления возможного взаимодействия материала электролита и электрода на основе манганита лантана проведены рентгеновские и электронно-микроскопические исследования спрессованных и отожженных брикетов, содержащих $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ в различном соотношении, а также термические отжижки смесей порошков того же состава с определением количества фаз. Материалы начинают взаимодействовать друг с другом при температуре выше 700°C.

Импедансные диаграммы ячеек с платиновыми и композитными электродами имеют аналогичный вид, описываемый типичными для VIMEVOX эквивалентными схемами [1]. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей

электропроводности образцов. Для исследованных соединений наблюдается типичная прямолинейная аррениусовская зависимость проводимости от температуры, характерная для высокотемпературной γ -модификации ВМЕVOX. Замена платиновых электродов на композитные исследуемого состава не привела к повышению проводимости ячейки в температурной области, где отсутствует взаимодействие компонентов.

1. Morozova M. V., Buyanova E. S., Emelyanova Ju. V. et al. // Solid State Ionics. 2011. V 192, №17. P. 153–157.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ СЛОИСТЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ И ГОЛОГРАФИИ

М.В. Кузнецов¹, И.И. Огородников¹, А.С. Ворох¹, Л.В. Яшина²

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

²*Химический факультет, МГУ, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991*

Атомная структура поверхности и трансформация ее в ходе процессов, протекающих на поверхности, занимают важное место в современной науке. Эти сведения важны для понимания фундаментальных свойств поверхности (пример - топологические изоляторы), изучения адсорбции газов, создания тонких пленок и гетероструктур, исследования свойств наноматериалов и т.д. Очевидные успехи в этой области связаны с развитием экспериментальных методов изучения поверхности и теоретических подходов ее моделирования. Совместно эксперимент и теория дают сведения о химическом составе и структуре поверхности, электронном строении и природе химических связей между атомами, физико-химических свойствах поверхности. В настоящее время продолжается поиск новых экспериментальных подходов к изучению поверхности, также расширяется круг объектов исследования с переходом от простых к более сложным системам, характеризующихся многообразием протекающих на поверхности реакций.

Одной из проблем, с которой сегодня сталкиваются исследователи при изучении структуры поверхности, является определение позиций атомов не собственно на поверхности, а в слоях, непосредственно примыкающих к ней. Если в первом случае исчерпывающую информацию дает метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), то для анализа второго, третьего и т.д. слоев под поверхностью требуются специализированные подходы, использующие эффекты рассеяния и дифракции, например, электронов. До недавних пор лидером здесь выступал метод дифракции медленных электронов (ДМЭ), позволяющий судить о дальнем порядке кристаллической решетки поверхности. Однако глубина анализа ДМЭ ограничивается двумя-тремя слоями и, что важно, - ДМЭ не "чувствителен" к химической природе элементов в поверхностных слоях. Прогресс здесь видится в реализации достоинств фотоэлектронной спектроскопии и дифракции, где в качестве носителей информации выступают электроны от внутренних источников - атомов-эмиттеров, расположенных как на поверхности, так и под ней на глубине до 3-5 нм. Выделяя фотоэлектроны конкретного сорта атомов

можно помимо химической информации получать данные об их локальном структурном окружении и, в конечном итоге, восстанавливать и визуализировать атомную структуру поверхностных слоев в виде 3D-изображений. Эти вопросы - прерогатива методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и фотоэлектронной голографии (РФГ). Данные методы в настоящее время активно развиваются, однако в части 3D-реконструкции атомной структуры они пока ограничиваются простыми системами – например, поверхностями металлов.

Целью наших исследований является развитие методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии для структурного анализа поверхности твердых тел. В качестве объектов исследования выступают достаточно сложные системы - поверхности (111) слоистых кристаллов халькогенидов Bi_2X_3 ($X:Se,Te$). В настоящем докладе обсуждается новый методологический подход, объединяющий эксперимент и теоретические расчеты фотоэлектронной дифракции, а также виртуальные эксперименты по восстановлению 3D-изображений атомной структуры поверхности слоистых халькогенидов висмута, а также квантово-химические расчеты. Эксперименты проведены на тороидальном анализаторе синхротронного центра BESSY II (Берлин), теоретические расчеты выполнены в рамках кодов EDAC и SPEA-MEM. Предлагается оригинальный программный продукт - “XPDPProcessor” для анализа данных фотоэлектронной дифракции и голографии.

В результате проведенных исследований мы сделали следующее заключение: методы рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии позволяют реконструировать атомную структуру поверхностных слоев монокристаллических материалов на глубину $\sim 20 \text{ \AA}$ и оценивать межатомные расстояния с точностью $\sim 0.05 \text{ \AA}$; методы РФД и РФГ обладает селективностью по отношению к сорту атомов и, в принципе, позволяют изучать ближайшее окружение каждого из атомов, входящего в состав поверхности соединения. Фотоэлектронная голография является мощным и наглядным методом структурного анализа поверхности, однако в случае сложных систем дополнительно требует модельных расчетов фотоэлектронной дифракции и квантово-химических расчетов устойчивости структуры для исключения артефактов компьютерного РФГ-эксперимента и интерпретации максимумов атомной плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ офи-м (проект № 16-29-06410).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

И.Э. Куклин, Н.Р. Барашев, В.Н. Гушшамова, Н.А. Хлебников

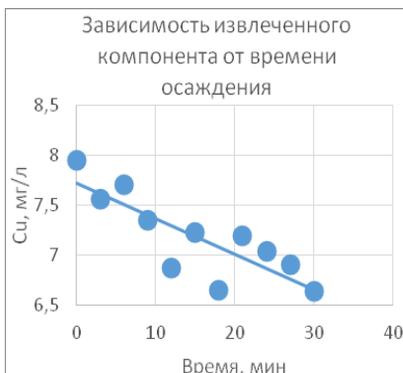
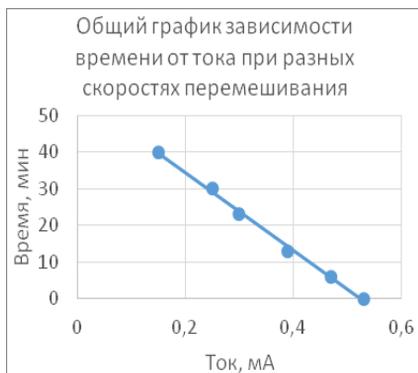
*УрФУ имени первого президента Б.Н. Ельцина, Мира 19,
Екатеринбург, 620002*

В ИХТТ УрО РАН разработан способ модификации ПТМ, который заключается в нанесении функционального покрытия методом ионно-плазменного напыления. Полученные нанокompозитные трековые мембраны – новый уникальный материал, который может найти свое применение в различных технологических процессах.

Использование модифицированных трековых мембран в методе электроосаждения позволяет применять данные материалы как различные датчики, например, экологические сенсоры [1], биохимические и химические сенсоры [2, 3]; также участвуют в получении нанотрубок [4, 6], и находят свое применение в нанoeлектронике [5].

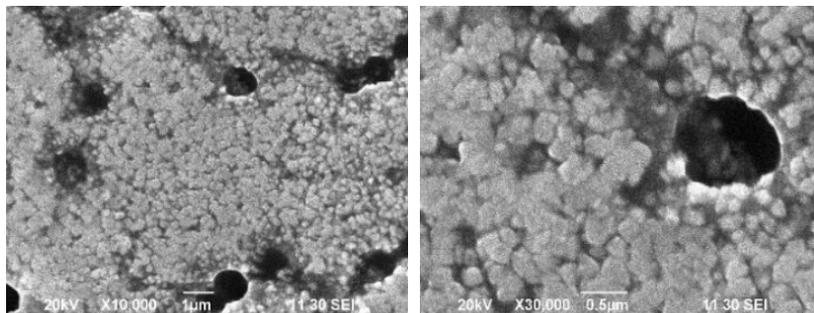
Целью данной работы является исследование возможности применения НКТМ в качестве электродного мембранного материала в процессе электроосаждения. В работе было изучено влияние параметров НКТМ при перемешивании сульфатного раствора в процессе электрохимического осаждения меди.

В работе были использованы полимерные трековые мембраны из полиэтилентерефталата производства ФЛЯР ОИЯИ (г. Дубна).



Мембрану, закрепленную на подвижном штативе, опускали в стеклоглеродный тигель с рабочим раствором при перемешивании в течении 30 мин при скорости перемешивания 30 об\мин в процессе электроосаждения.

Было установлено, что во всех случаях наблюдаемые частицы состоят из меди.



1. Armagan Kocer, Lara Tauk, Philippe De´jardin, Nanopore sensors: From hybrid to abiotic systems // *Biosensors and Bioelectronics*. 2012.
2. H. Mizuguchi, K. Numata, Ch. Monma, M. Iiyama, K. Tachibana, T. Nishina, J. Shida, Determination of Ultra-trace Mercury(II) by Flow-injection/Anodic Stripping Voltammetry Using a Track-etched Microporous Membrane Electrode // *Analytical Sciences*. 2013.
3. Morena Silvestrini, Ljiljana Fruk, Paolo Ugo, Functionalized ensembles of nanoelectrodes as affinity biosensors for DNA hybridization detection // *Biosensors and Bioelectronics*. 2012.
4. Mohammad Al Zoubi, Frank Endres, Electrochemical synthesis of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene)/TiO₂ nanowires in an ionic liquid // *Electrochimica Acta*. 2011.
5. Yue Rong Wang, Ping Hu, Qiong Lin Liang , Guo An Luo, Yi Ming Wang, Current–Voltage Characteristics of Metal-Coated Track Membranes Measured in Air and Vacuum // *Petroleum Chemistry*. 2013.
6. Yue Rong Wang, Ping Hu, Qiong Lin Liang , Guo An Luo, Yi Ming Wang, Voltammetric determination of uric acid by using gold nanotubule electrode // *Chinese Chemical Letters*. 2007.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ НА ПТМ

И.Э. Куклин, Н.Р. Барашев, В.Н. Гушшамова, Н.А. Хлебников

*УрФУ имени первого президента Б.Н. Ельцина, Мира 19,
Екатеринбург, 620002*

Трековые мембраны приобретают все большее применение в области мембранных процессов. Для их использования в конкретных практических задачах требуется придание им определенных физико-химических свойств. Нами была разработана методика модификации ПТМ путем нанесения покрытия соединений металлов методом ионно-плазменного напыления. Такая модификация позволяет получать композитный мембранный материал со структурой ПТМ и поверхностными свойствами наносимого покрытия. Управление структурным и фазовым составом покрытия [1, 2] оказывает определяющее влияние на функциональные свойства НКТМ такие как гидрофобность, электропроводность, каталитическая активность, фильтрационная производительность и др.

Цель данной работы заключалась в изучении морфологии синтезированных пленок и исследовании физико-химических свойств полученных композитов. Осаждение проводилось на подложку из полиэтилентерфталатовой трековой мембраны производства ИЯФ РК (г. Дубна), методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления. В качестве материала катода был выбран титан, реактивный газ – азот. В результате модификации пленка имеет столбчатую структуру с куполообразными вершинами, что объясняет высокий угол смачивания ПТМ (рис.).



1. J,Musil , Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surface & Coatings Technology. 2012
2. Томаль Т.С. Исследование процессов формирования структуры вакуумных конденсатов в среде технологического газа / В. С. Томаль, Н. К. Касинский, И. А. Иванов и др. //Контентант. 2013. Т. 12. № 4. С. 16–21.

КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ТВЕРДЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Г.Б.Куншина, В.И.Иваненко, Кузнецов В.Я.

ИХТРЭМС КНЦ РАН, Академгородок, 2ба, Апатиты, 184209

В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых электродных материалов с улучшенными характеристиками для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1]. С целью повышения ионной проводимости перспективных электродных материалов для ЛИА нами разработаны способы размещения частиц твердых электролитов в матрице активных материалов электродов LiCoPO_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Способ получения двухфазного композита на основе фосфата лития-кобальта заключался в пропитке порошкообразного LiCoPO_4 жидкофазным прекурсором титанофосфата лития-алюминия состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) с последующей сушкой и спеканием при 700°C . Кристаллизация LATP из жидкофазного прекурсора происходит при 600°C . Преимущество способа заключается в возможности равномерного распределения высокопроводящего электролита, содержание которого может составлять несколько процентов. В соответствии со спектром электрохимического импеданса значение ионной проводимости композита $\text{LiCoPO}_4/\text{LATP}$ значительно увеличивается по сравнению с проводимостью исходного LiCoPO_4 .

Поскольку титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ неустойчив в контакте с LATP, изучена совместимость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в контакте с литийпроводящим оксидным электролитом состава $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLT).

Установлено, что температурная обработка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в контакте с жидкофазным цитратным прекурсором LLT в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$ не вызывает твердофазную реакцию. Дальнейшее повышение температуры до 900°C показало, что происходит уменьшение содержания $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и появление на рентгенограмме новых пиков, свидетельствующих об образовании продуктов взаимодействия исходных компонентов композита. В соответствии со спектром электрохимического импеданса общая проводимость композита $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LLT}(10\%)$ повышается в сравнении с проводимостью исходного $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ «Ведущие научные школы» НШ-487.2014.3.

1. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L. et al. // Front. Energy Res. 2014. V. 2. Art. 25. P. 1-9.

**РАСЧЕТ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА CdS-PbS В СИСТЕМЕ
«CdCl₂ – Pb(CH₃COO)₂- H₂NCH₂CH₂NH₂- N₂H₄CS»**

Кутявина А. Д., Форостяная Н.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.

*УрФУ имени первого президента Б.Н. Ельцина, Мира 19,
Екатеринбург, 620002*

Интерес исследователей к твердым растворам замещения Cd_xPb_{1-x}S объясняется возможностью плавного варьирования их функциональных свойств за счет регулирования ширины запрещенной зоны от узкозонного сульфида свинца ($\Delta E_g = 0.41$ эВ) до широкозонного сульфида кадмия ($\Delta E_g = 2.4$ эВ) путем изменения содержания кадмия в их составе. Это позволяет использовать тонкие пленки Cd_xPb_{1-x}S для решения различных задач оптоэлектроники, в том числе в производстве приборов экологического мониторинга, датчиков температурного контроля, быстродействующих фотодетекторов, спектрофотометрии.

Одним из самых простых и экономически выгодных методов для получения твердых растворов в системе CdS – PbS является метод гидрохимического осаждения, организация процесса протекания которого не требует сложного и дорогостоящего оборудования для создания дополнительных условий синтеза (повышенных температур и давлений).

Рост тонких пленок сульфидов металлов в ходе гидрохимического осаждения является сложным многостадийным процессом, в основе которого лежит реакция взаимодействия комплексованного иона металла с сульфид-ионом, образующимся в результате гидролитического распада тиокарбамида [1]. Поскольку при совместном осаждении сульфидов CdS и PbS ион S²⁻ потенциально может распределяться между ионами двух металлов, образование фазы твердого раствора замещения в реакционной системе происходит в ходе двух конкурирующих реакций осаждения индивидуальных сульфидов CdS и PbS с формированием общей кристаллической решетки:



Экспериментально [1] было установлено, что содержание сульфида кадмия в твердом растворе Cd_xPb_{1-x}S фактически является функцией отношения концентраций незакомплексованных ионов свинца и кадмия в реакционной смеси, то есть соотношения скоростей образования сульфидов CdS и PbS. Среди факторов, оказывающих влияние на скорость процесса синтеза, особая роль отводится

созданному в реакционной ванне лигандному фону: за счет использования различных по силе и природе лигандов можно регулировать количество свободных ионов металла в водной среде.

Целью настоящей работы является поиск оптимальных условий синтеза для получения твердого раствора CdS-PbS при использовании в качестве комплексообразующей ионы металлов добавки раствора этилендиамина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. При этом для уменьшения объема экспериментальных исследований удобно использовать предварительный термодинамический расчет концентрационных областей и диапазона pH существования сульфидов металлов и образующихся при этом примесных фаз – гидроксидов и цианамидов. Методика расчета подробно описана в [1].

Для определения преобладающих в растворе комплексных форм, оказывающих определяющее влияние на протекание процесса, был проведен анализ ионных равновесий в системе « $\text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ». Результаты расчета долевых концентраций показали, что в рассматриваемых условиях доля гидроксокомплексов при $\text{pH} < 12$ мала для обоих металлов, однако для свинца при $\text{pH} = 13-14$ комплекс $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ становится преобладающим. В итоге основными комплексными соединениями, препятствующими быстрому выпадению сульфидов металлов в осадок в диапазоне рабочих $\text{pH} = 11-12$ являются $\text{Cd}(\text{En})_2^{2+}$ ($\text{p}k = 10.22$) и $\text{Cd}(\text{En})_3^{2+}$ ($\text{p}k = 12.29$) – для кадмия; и $\text{Pb}(\text{En})_2^{2+}$ ($\text{p}k = 8.45$) – для свинца.

Для определения концентрационных областей существования сульфида кадмия, а также указанных примесных фаз в изучаемых системах был проведен расчет граничных условий их образования. Минимально необходимую концентрацию солей каждого из металлов рассчитывали с использованием выражения:

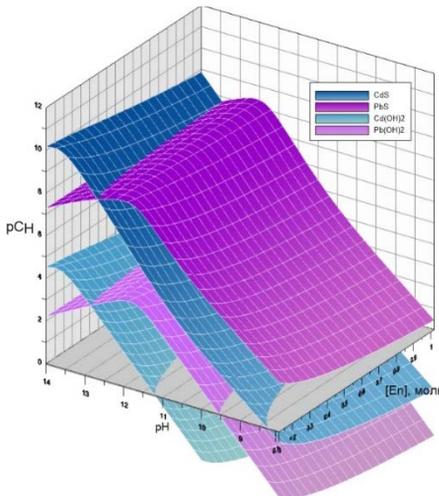
$$\text{p}C_{\text{H}} = \text{p}PP_{\text{MeS}} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{2+}} - \left(\text{p}k_{\text{H}_2\text{S}} - 2\text{pH} + 0.5\text{p}K_{\text{c}} + \text{p}[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}} + 0.5\text{p}\frac{\beta_{\text{H}}}{\beta_{\text{S}}} \right) - \frac{0.86 - \sigma - V_{\text{M}}}{R \cdot T - r_{\text{кр}}}$$

где C_{H} – минимально необходимая для образования твердой фазы концентрация соли металла; PP_{MeS} – произведение растворимости сульфида металла ($\text{p}PP_{\text{CdS}} = 26.10$; $\text{p}PP_{\text{PbS}} = 27.8$); $k_{\text{H}_2\text{S}}$ – константа ионизации сероводорода, продукта разложения халькогенизатора $\text{p}k_{\text{H}_2\text{S}} = 19.88$; K_{c} – константа гидролитического разложения тиокарбамида $\text{p}K_{\text{c}} = 22.48$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}}$ – начальная концентрация тиокарбамида; $\Delta_{\text{кр}}$ – величина критического пересыщения; σ – удельная поверхностная энергия сульфида металла; V_{M} – мольный объем

синтезируемой фазы; $r_{кр}$ – радиус зародыша критического размера; R – универсальная газовая постоянная; T – температура процесса.

Кроме сульфида металла, в реакционной смеси возможно образование примесных фаз цианамида и гидроксида металлов, содержание которых учитывалось, поскольку большинство из них, обладая низкой растворимостью, создают высокий уровень пересыщения по ним в растворе.

Результаты расчетов граничных условий и областей осаждения сульфидов, цианамидов и гидроксидов кадмия и свинца от концентрации этилендиамина в реакционной смеси и величины созданного в системе рН приведены на рисунке.



Граничные условия осаждения CdS, PbS, Pb(OH)₂, Cdb(OH)₂ из системы «CdCl₂–Pb(CH₃COO)₂–H₂NCH₂CH₂NH₂– 2H₄CS»

в реакционной смеси не создается.

Согласно проведенным расчетам наиболее благоприятным для осаждения пленок CdS-PbS из исследуемых реакционных смесей является диапазон рН от 10 до 13. При этом, чем выше щелочность раствора, тем меньше значение требуемой минимальной концентрации солей металлов.

Границей образования гидроксидов для этилендиаминовой системы являются значение рН = 9.5 и 11 для кадмия и свинца соответственно. Условий для образования фазы цианамид

Работа выполнена в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг.

1. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. / Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. // Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 218 с.

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ВИСМУТ- И ВОЛЬФРАМЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ЛАНТАНА

А.А. Левина¹, Н.О. Богдан¹, С.А. Петрова², М.В. Морозова¹,
Е.С. Буянова¹, О.С. Каймиева¹

¹УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

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

На сегодняшний момент в сфере изучения ионных проводников большой интерес вызывают соединения, кристаллизующиеся в низшей симметрии и являющиеся перспективными электродными и электролитными материалами для топливных элементов. Одними из таких представителей являются ортониобаты редкоземельных элементов $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ [1]. Данные сложные оксиды являются преимущественно ионными проводниками и кристаллизуются в тетрагональной сингонии (структура шеелита) при высоких температурах, и в моноклинной сингонии (структура фергусонита) при низких температурах. Полиморфный переход соединений на основе ниобата лантана осуществляется при преодолении температурного порога со значением около $490^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ в зависимости от способа синтеза.

Замещение в сложных оксидах типа $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модификации проводящих свойств и реализуется двумя путями: 1) замещение в подрешетку А – редкоземельного элемента, 2) замещение в подрешетку В –пятивалентного катиона М. Внедрение электроноакцепторного иона будет приводить к увеличению концентрации вакансий кислорода и росту кислородно-ионного и протонного типов проводимости. Внедрение электронодонорного иона также улучшает ионный транспорт за счет ионов кислорода в междоузельных позициях, уменьшения электронного вклада в проводимость и общего изменения электронной структуры проводника.

Допирование подрешетки La успешно осуществлено для ряда редкоземельных элементов и элементов ПА подгруппы [2]. При этом внедрение акцепторных допантов (Ca, Sr) приводит к увеличению протонной проводимости образцов.

Ниобаты лантана, допированные вольфрамом (допирование в подрешетку В), выделяются среди прочих составов благодаря своим высоким проводящим характеристикам и наличию малоизученной несоизмерно модулированной структуры [3].

Цель настоящей работы - получение сложных оксидов состава $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ ($x=0.1-0.9$) и $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ ($y=0.01-0.3$), уточнение границ

областей гомогенности, определение структурных и электропроводящих параметров полученных твердых растворов.

Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий с промежуточным помолом реакционной смеси и применением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Были использованы следующие исходные компоненты: La_2O_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , WO_3 . Конечная температура составила 1150°C для $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ и 1400°C для $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$. Фазовый состав контролировали методом РФА.

Для серии $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ во всей исследованной области концентраций образуются твердые растворы на основе либо ниобата лантана LaNbO_4 , либо ниобата висмута BiNbO_4 , что обусловлено близостью ионных радиусов замещающих друг друга ионов. Область существования моноклинной модификации $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ ограничена составом с $x=0.3$ (пр. гр. *I2/b*), триклинная модификация (на основе ниобата висмута) существует в диапазоне $0.775 \leq x \leq 0.9$ (пр. гр. *P-1*). В средней области концентраций обе фазы присутствуют совместно.

В серии $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ твердые растворы кристаллизуются в различных структурных модификациях на основе ниобата лантана. При $y=0.01-0.15$ образуется моноклинная модификация (пр. гр. *I2/b*). При увеличении содержания вольфрама до $y=0.2-0.3$ твердые растворы кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр. *Ima2*). У большинства образцов обнаружены дополнительные рефлексы, появление которых может быть результатом формирования несоразмерно модулированной структуры, описанной для моноклинной фазы [3], симметрия которой ниже, чем симметрия матричной структуры LaNbO_4 .

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов. Зависимости параметров элементарной ячейки висмутсодержащих однофазных образцов от концентрации допанта имеют линейный вид. Для твердых растворов состава $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ на концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки зафиксирован скачок, отвечающий структурному переходу из моноклинной в орторомбическую модификацию.

Для анализа устойчивости различных модификаций ниобата лантана на примере $\text{LaNb}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ проведен высокотемпературный РФА в интервале температур $30-900^\circ\text{C}$. При анализе температурной зависимости параметров элементарной ячейки образца выявлено, что низкотемпературная моноклинная модификация при нагреве выше $\sim 500^\circ\text{C}$ переходит в тетрагональную модификацию.

Оценен размер частиц, полученных порошков, а также морфология поверхности и КТР спеченных материалов.

Определение общей электропроводности образцов проводили в диапазоне температур от 1100 до 450°C в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии с последующим построением температурных и концентрационных зависимостей проводимости образцов. Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых твердых растворов прямолинейный и является типичным для ионных проводников. В некоторых случаях заметны небольшие перегибы, что, скорее всего, обусловлено наличием структурных переходов, характерных для ниобатов лантана.

Среди всех исследованных замещенных ниобатов лантана максимальной электропроводностью обладают составы серии $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$. Самая высокая величина отвечает составу с $y=0.15$. Далее, при увеличении концентрации допанта (т.е. при образовании орторомбической модификации) наблюдается уменьшение величины общей электропроводности.

В изученной концентрационной области $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ наблюдается рост электропроводности с ростом концентрации допанта. Максимальные значения проводимости, характерные для $\text{La}_{0.225}\text{Bi}_{0.775}\text{NbO}_4$, на 1-1.5 порядка превышают значения для LaNbO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента (СП-3376.2016.1) и гранта РФФИ № 16-33-00390.

1. Tsipis E.V., Munnings C.N., Kharton V.V. et al. Transport properties and structural stability of tetragonal $\text{CeNbO}_{4+\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177. P. 1015–1020.
2. Skinner S.J., Kang Y. X-ray diffraction studies and phase transformations of $\text{CeNbO}_{4+\delta}$ using in situ techniques // *Solid State Sciences*. 2003. V. 5. P. 1475–1479.
3. Li C., Bayliss R.D., Skinner S. J. Crystal structure and potential interstitial oxide ion conductivity of LnNbO_4 and $\text{LnNb}_{0.92}\text{W}_{0.08}\text{O}_{4.04}$ (Ln = La, Pr, Nd) // *Solid State Ionics*. 2014. V. 262. P. 530–535.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{KLa}_{9-x}\text{Eu}_x(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ ($x = 0-2$)

О.А. Липина, Л.Л. Сурат, А.Ю. Чуфаров,
А.П. Тютюнник, А.Н. Еняшин, В.Г. Зубков

ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620090

Оксиапатиты $\text{KLa}_{9-x}\text{Eu}_x(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ ($x = 0.0-0.5$, $\Delta x = 0.1$; 1.0; 2.0) синтезировали золь-гель методом с использованием ЭДТА в качестве хелатирующего агента. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, германаты обладают гексагональной структурой, пр. гр. $P6_3/m$, $Z = 1$. Кристаллическая решетка соединений содержит два типа катионных позиций, одна из которых (КЧ = 7) полностью занята атомами лантана и европия, в то время как вторая (КЧ = 9) имеет смешанную заселенность с $(\text{La}+\text{Eu})/\text{K} = 3/1$. Координационным полиэдром в последнем случае является трехшапочная тригональная призма с углом закручивания (ϕ) равным 23.11° для $\text{KLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$. Как было показано в работе [1] угол ϕ является важной величиной, характеризующей устойчивость кристаллической решетки. Замещение La^{3+} ($CR = 1.24 \text{ \AA}$) ионами Eu^{3+} ($CR = 1.15 \text{ \AA}$) [2] в серии $\text{KLa}_{9-x}\text{Eu}_x(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ ($x = 0.1-2.0$) приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки с одновременным увеличением угла ϕ .

Определенная с использованием DFT расчетов величина запрещенной щели (E_{gap}) для $\text{KLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ составила 3.88 eV. Полученное значение подтверждается результатами спектроскопии диффузного отражения, $E_{gap} = 3.92 \text{ eV}$. Для твердых растворов $\text{KLa}_{9-x}\text{Eu}_x(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ ($x = 0.1-2.0$) с увеличением концентрации Eu^{3+} наблюдается уменьшение E_{gap} . Фотолюминесценция активированных образцов характеризуется серией линий в видимой спектральной области, обусловленных переходами с возбужденных 5D_0 и 5D_1 уровней в Eu^{3+} . Полоса при 603–640 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), имеет наибольшую интенсивность, что подтверждает расположение оптических центров в позициях, не обладающих центром симметрии [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10111).

1. White T.J., Dong Z.L. // Acta Crystallogr. B. 2003. V. 59. P. 1–16.
2. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751–767.
3. Binnemans K., Görlner-Warland C. // J. Rare Earths. 1996. V. 3. P. 173–180.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛЬЦЕВЫХ ГЕРМАНАТОВ $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}-\text{Yb}$)

О.А. Липина, Л.Л. Сурат, М.А. Мелкозерова, Я.В. Бакланова,
А.Ю. Чуфаров, А.П. Гютюнник, И.И. Леонидов, В.Г. Зубков

ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620090

Сложные оксиды, активированные ионами лантаноидов, привлекают значительный интерес исследователей, в связи с возможностью их использования во многих технологически важных приложениях, таких как оптические преобразователи, сцинтилляторы, люминофоры, светодиоды, активные среды твердотельных лазеров [1–3].

В представленном докладе приведены результаты детального исследования кристаллохимических особенностей новой группы германатов, $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}-\text{Yb}$), полученных с применением нескольких жидкофазных методов синтеза. Рассмотрены результаты использования цитратной методики, метода Печини, а также синтеза, основанного на процессах комплексообразования с этилендиаминтетрауксусной кислотой.

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, германаты характеризуются моноклинной структурой (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$). Кристаллическая решетка содержит изолированные кольца $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$, состоящие из трех тетраэдров GeO_4 . Анионы $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ формируют слои перпендикулярные к направлению $[10\bar{1}]$. Катионы Sr^{2+} и RE^{3+} занимают три кристаллографически неэквивалентные позиции и связывают анионные слои в трехмерный каркас. Полнопрофильное уточнение структуры позволило выявить наличие двух морфотропных переходов, обусловленных лантаноидным сжатием. Данные переходы связаны с локальными искажениями кристаллической решетки, приводящими к существенным изменениям геометрии и взаимного расположения циклов $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$, координационного окружения атомов Sr/RE , а также перераспределению атомов стронция и RE по трем кристаллографическим позициям.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00051_мол_а).

1. Blasse G. // J. Alloys and Compd. 1993. V. 192. P. 17–21.
2. Ye S., et al. // Mater. Sci. Eng., R. 2010. V. 71. P. 1–34.
3. Wang S.F., et al. // Prog. Solid State Chem. 2013. V. 41. P. 20–54.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО СООТНОШЕНИЯ V/Ge НА ПОЗИЦИОННОЕ ПОЛОЖЕНИЕ МАРГАНЦА В ГРАНАТАХ

Лобачевская Н.И., Ермакова Л.В., Заболоцкая Е.В.,
Мелкозерова М.А., Журавлев В.Д.

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

Гранатами называют группу сложных оксидов, изоморфных природному ортосиликату $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Кубическая структура данного соединения характеризуется наличием трех неэквивалентных кристаллографических подрешеток $\{\text{C}_3\}[\text{A}_2](\text{D}_3)\text{O}_{12}$, где - $\{\text{C}\}$ – додекаэдрическая, $[\text{A}]$ – октаэдрическая, (D) – тетраэдрическая позиции, которые обуславливают размерно-энергетическое предпочтение катионов к размещению в этих позициях. Атомы кислорода занимают $[96(\text{h})]$ позиции. Гранаты кристаллизуются в пр.гр. $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$. А, В и С катионы занимают индивидуальные позиции в зависимости от катионного радиуса. Как в природных, так и в синтезированных кристаллах с гранатовой структурой, одна и та же позиция может быть статистически занята больше, чем одним типом ионов [1].

Известно, что ионы марганца в гранатах составов $\text{Ca}_{2,5}\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ могут иметь степень окисления +2 и +3, соответственно, и занимают октапозиции [2, 3]. Каким будет ионное состояние и позиционное распределение в смешанных гранатах $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_{2+x}\text{V}_{3-y}\text{Ge}_y\text{O}_{12}$ не исследовано. Содержание в составе катионов с неодинаковой степенью окисления, а также ионов, обладающих собственными магнитными моментами, может приводить к изменению магнитных, электрических и термоэлектрических свойств. В гранатах широко исследован ферромагнетизм, в то время как, имеется ограниченное число антиферромагнетиков. В частности к ним относятся ванадиевые гранаты.

Цитратным методом синтезированы гранаты трех серий: первая – где в составе содержание кальция и марганца задавалось переменным, а соотношение между ванадием и германием равнялось 2:1, вторая – содержание марганца сохранялось постоянным и равнялось двум, а содержание кальция, ванадия и германия было переменным – $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_2\text{V}_{3-y}\text{Ge}_y\text{O}_{12}$, где $x = 0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 2.0$. Третья – часть ионов марганца в окта-позиции замещали на ион железа.

Как следует из анализа полученных данных, представленных в таблице, для первой серии - по мере замещения ванадия на германий в тетрапозиции, открывается возможность получения граната с ком-

плектной подрешеткой по кальцию, а также не исключается процесс замещения в додекапозиции иона кальция с радиусом 1.12 Å на Mn^{2+} с радиусом 0.96 Å. Синтезированы гранаты состава $Ca_{3-x}Mn_{2+x}V_2GeO_{12}$, где $0 \leq x \leq 1.5$. Для однофазных образцов наблюдали линейное изменение параметра решетки с уменьшением его значения от 12.545 для $x=0$ до 12.471 Å для $x=1.0$. При $x > 1.0$ в образцах фиксировали появление примесной фазы. Следовательно, предельный состав может быть представлен формулой $\{Ca_2Mn\}[Mn_2](V_2Ge)O_{12}$.

Таблица 1. Условия получения и параметры элементарной кристаллической ячейки синтезированных гранатов

Состав	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	Цвет порошка	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Ca_3Mn_2Ge_3O_{12}$	900	коричневый	12.306	1863.50
$Ca_{2.5}Mn_2V_3O_{12}$	850	коричневый	12.551	1977.03
$Ca_3Mn_2V_2GeO_{12}$	850	коричневый	12.545	1974.54
$Ca_{2.5}Mn_{0.5}Mn_2V_2GeO_{12}$	900	кирпичный	12.507	1956.36
$Ca_2MnMn_2V_2GeO_{12}$	900	темно-корич.	12.471	1939.75
$Ca_3Mn_2VGe_2O_{12}$	1100	коричневый	12.438	1926.16
$Ca_{2.665}Mn_2V_2GeO_{12}$	900	кирпичный	12.514	1959.74
$Ca_{2.75}Mn_2V_{1.5}Ge_{1.5}O_{12}$	850	кирпичный	12.431	1920.96
$Ca_{2.89}Mn_2V_{2.25}Ge_{0.75}O_{12}$	850	коричневый	12.526	1965.44
$Ca_{2.875}Mn_2V_{0.75}Ge_{2.25}O_{12}$	850	кирпичный	12.395	1904.37
$Ca_3Fe_2Ge_3O_{12}$	900	коричневый	12.324	1872.97
$Mn_3Fe_2Ge_3O_{12}$	1100	светло-корич.	12.063	1756.12
$Ca_3MnFeGe_3O_{12}$	1050	коричневый	12.317	1865.41
$Ca_3MnFeGe_2VO_{12}^*$	950		12.404 12.344	1908.64 1880.99
$Ca_{2.83}MnFeGe_2VO_{12}$	900	коричневый	12.394	1903.90
$Ca_3MgFeVGe_2O_{12}$	1000	Пастельно-желтый	12.375	1898.33
$Ca_3CoFeVGe_2O_{12}$	1000	горчичный	12.382	1898.79

Изменение соотношения ванадия к германию до состава $Ca_3Mn_2VGe_2O_{12}$, как и в случае создания дефектности в додекаэдрической подрешетке, должно приводить к изменению баланса валентностей Mn^{2+} и Mn^{3+} и вероятному присутствию их одновременно в октапозиции, хотя и не исключается возможность одновременного заполнения

нескольких позиций. Для всех синтезированных составов сохраняется структура граната.

Замещение Mn^{3+} с ионным радиусом 0.645 (для к.ч. 6) на магнитный ион Fe^{3+} с таким же ионным радиусом реализовано для состава $Ca_3MnFeGe_3O_{12}$. В случае замещения части ионов германия на ванадий - для состава - $Ca_3MnFeVGe_2O_{12}$ наблюдается образование двух гранатовых структур (см. табл.1 -*) – одна на основе кальций марганец германиевого граната, вторая на основе ванадиевого граната. Т.е., вероятно, при замещении ионов германия ионами ванадия происходит изменение степени окисления ионов марганца из $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, и как следствие, невозможность одновременно занимать окта-позицию ионом марганца двухвалентного и железа трехвалентного. Однако, совместное заполнение октапозиции ионами трехвалентного железа и двухвалентными ионами возможно на примере формирования однофазных образцов гранатов $Ca_3MgFeVGe_2O_{12}$, $Ca_3CoFeVGe_2O_{12}$ (Табл. 1). Ионные радиусы Mg^{2+} и Co^{2+} соответственно равны 0.72 и 0.745 Å.

В результате проведенных исследований показано, что изменение соотношения между ионами V/Ge в тетраэдрической подрешетке кальций марганцевых гранатов приводит к изменению ионного состояния марганца и его позиционному расположению.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН на 2015-2017гг, проект №0397-2015-0012.

1. Pawlak D., Wozniak K., Frukacz Z. //Acta Cryst. 1999. В 55. P. 736-744.
2. Воробьев Ю.П. Дефекты лазерных кристаллов в магнитной керамике. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 594с.
3. Eremenko V.V., Gnatchenko S.L., Shapiro V.V. et al //Low-Temperature Physics. 2001. V. 274. № 1. P. 22-34.

ФОРМИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ m-HfO₂ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

В.В. Лозанов¹, Н.И. Бакланова¹, В.Р. Шаяпов², А.С. Берёзин²

¹*ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128*

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

Монокристаллы m-HfO₂ являются перспективными для использования в таких областях науки и техники, как биосенсорика, полупроводниковые технологии и в разработке источников белого света. Решению данной задачи может способствовать метод реакционного осаждения из газовой фазы, позволяющий в контролируемых условиях выращивать монокристаллы. Таким образом, целью настоящей работы является исследование возможности роста в условиях реакционного осаждения из газовой фазы кристаллов HfO₂ моноклинной модификации.

Для определения оптимальных условий формирования оксида гафния было проведено термодинамическое моделирование системы Hf-C-Si-O-F в широком интервале температур (1100 – 1600 К с шагом в 100 К) и давлений (1 – 1000 торр с шагом в 1 порядок). Модель предполагала наличие двух зон-источников гафния и кислорода (SiO₂), соответственно. По результатам теоретического моделирования было выдвинуто предположение, что формирование HfO₂ происходит преимущественно за счёт реакции $2\text{HfOF}_2 \leftrightarrow \text{HfO}_2 + \text{HfF}_4$. Результаты моделирования показали, что наиболее предпочтительными условиями являются высокие температуры и высокие общие давления в системе.

Экспериментально было показано, что в изотермических условиях возможен рост моноклинного HfO₂ в виде монокристаллов. Выращенные кристаллы имеют пластинчатую форму и прозрачны для видимого излучения. Исследования СЭМ снимков показали, что рост монокристаллов осуществляется послойно; наблюдаются двойники. Согласно данным РФА, плоскости, вдоль которых осуществляется преимущественный рост, перпендикулярны направлению [001].

Исследование фотолюминесцентных (ФЛ) свойств монокристаллов HfO₂ показало, что наиболее интенсивные наблюдаемые полосы эмиссии 2,69 эВ ($E_{\text{возб}} = 4,43$ эВ) и 1,96 эВ ($E_{\text{возб}} = 5,17$ эВ) появляются вследствие наличия однозарядных кислородных вакансий и междоузельных атомов кислорода в возбуждённом состоянии (¹D) соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РАН № И-38.

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ ИРИДИЯ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО CVD

В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

Соединения типа $L1_2$ ($MeIr_3$) на основе иридия и тугоплавких металлов (гафний и тантал) рассматриваются как перспективные суперсплавы конструкционного назначения. Наиболее распространённым способом получения таких соединений является прямое взаимодействие металлов, что требует высоких энергозатрат. Поскольку $MeIr_3$ являются термодинамически стабильными фазами, то метод реакционного осаждения из газовой фазы (RCVD) может быть использован для синтеза этих соединений. Целью настоящей работы стало исследование возможности формирования $L1_2$ фаз посредством реакционного осаждения в системах $Me - C - F$ ($Me = Hf, Ta$) при внесении иридия в зону углерода. Особое внимание уделено влиянию материала реактора (кварца) на процессы переноса.

Для выполнения поставленной цели было проведено термодинамическое моделирование систем $Hf-C-Si-O-F$ и $Ta-C-Si-O-F$ в широком интервале температур (1100 – 1600 К с шагом в 100 К) и давлений (1 – 1000 торр с шагом в 1 порядок). Модель предполагала наличие двух зон-источников металла и углерода, соответственно. Было показано, что в зоне углерода происходит осаждение карбида HfC или TaC . Газовая фаза над углеродом в системе с гафнием состоит из HfF_n ($n = 1, 2, \dots, 4$), а в системе с танталом основными компонентами являются SiF_4 (> 90%) и TaF_5 .

Еще более значительные различия проявляются в поведении обеих систем, когда перенос осуществляется на иридий, осажденный на графит в виде тонкого покрытия. Экспериментальные исследования показали, что на покрытом иридием графите в системе $Hf-C-Si-O-F$ формируются соединения вида $HfIrSi$ и $IrSi$. В то же время в системе $Ta-C-Si-O-F$ формируется только одно соединение иридия – $TaIr_3$. Образование $HfIrSi$ показывает, что значительное влияние на процессы переноса оказывает кварц, вследствие взаимодействия HfF_4 с SiO_2 . Напротив, система $TaIr_3$ оказалась существенно более устойчивой к осаждению кремния, поскольку образование силицидов иридия не наблюдалось. Также не выявлено переноса самого иридия в условиях эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект мол_а № 16-33-00613).

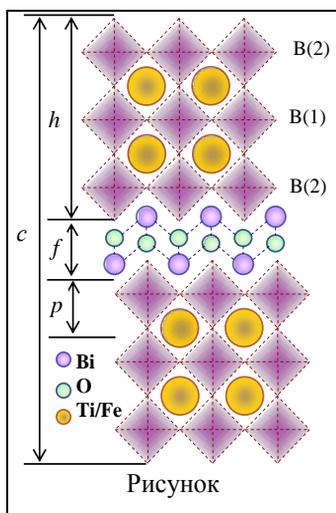
ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$

Н.А. Ломанова¹, В.Г. Семенов², В.В. Панчук², В.В. Гусаров¹

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26,
С-Петербург, 194021

²СПбГУ, Университетская наб., 7-9, С-Петербург, 199034

В системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ реализуется гомологический ряд соединений с общей формулой $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, обладающих слоистой перовскитоподобной структурой типа фаз Ауривиллиуса. Строение соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ (см. Рисунок) рассматривается как композиция флюоритоподобных слоев $f = \{(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}\}_\infty$, имеющих толщину порядка 4.08 \AA , и перовскитоподобных блоков $p = \{(\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+1})^{2-}\}_\infty$ со средней толщиной $h(n) = \sum_{i=1}^k v_i \cdot n_i$ (v_i – доля перовскитоподобных бло-



ков в структуре соединения, включающих n_i октаэдрических слоев, k – число перовскитоподобных блоков различной толщины). Присутствие в перовскитоподобном блоке феррита висмута BiFeO_3 , содержание которого зависит от n , обуславливает мультиферроидные свойства фаз Ауривиллиуса.

В перовскитоподобных блоках катионы Ti^{4+} и Fe^{3+} занимают две октаэдрические структурно-неэквивалентные позиции на его внутренних В(1) и внешних В(2) слоях, распределение по которым сказывается на устойчивости и свойствах фаз Ауривиллиуса. Характер этого распределения был изучен методом мессбауэровской спектроскопии для соединений $\text{Bi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ с $n=4-9$.

Изучение особенностей строения и устойчивости фаз Ауривиллиуса показало наличие резких структурных изменений при увеличении средней толщины перовскитоподобного слоя на основе BiFeO_3

$h_p(n) = \frac{h(n)}{n}$ до ~ 2 нм ($n \approx 5$), связанные с приближением распределения ионов титана и железа между внутренними и внешними слоями перовскитоподобного блока к неупорядоченному. Данные изменения сопровождаются уменьшением термической устойчивости гомологического ряда $\text{Vi}_{n+1}\text{Fe}_{n-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$, а также изменением диэлектрических и магнитных свойств при значении $n > 5$.

При $n > 9$ ($h \sim 4$ нм) фазы Ауривиллиуса становятся неустойчивыми. При приближении к критическому значению n наблюдается выравнивание значений эффективных зарядов октаэдрически окруженных ионов в позициях В(1) и В(2) перовскитоподобного блока, уменьшение упорядоченности в распределении ионов Fe^{3+} и Ti^{4+} по этим позициям и приближении его к статистическому, а также приближении размеров перовскитоподобного блока к размерам критического зародыша фазы на основе ортоферрита висмута.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13- 10252).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА В РФЯЦ-ВНИИТФ

И.Р. Макеева

*ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»,
ул. Васильева 13, Снежинск Челябинской обл., 456770*

Современная структура ядерной энергетики в России и в мире в целом включает в себя парк реакторов на тепловых нейтронах нескольких типов и соответствующие производства открытого ядерного топливного цикла. Таким образом, используется энергия деления ядер урана-235, содержание которого в природном уране – 0,711%. Более полное использование потенциала природного урана возможно при вовлечении в топливный цикл урана-238, что предполагает переход на реакторы на быстрых нейтронах и организацию замыкания ядерного топливного цикла (ЯТЦ).

В настоящее время ни у нас в стране, ни за рубежом в промышленном масштабе нет опыта обеспечения необходимого качества промежуточных и конечных продуктов при вовлечении рециклированных материалов в топливный цикл. Замыкание ЯТЦ может быть реализовано различными способами в зависимости от типов реакторных установок, вида ядерного топлива, потребностей в развитии энергоёмностей, возможной производственной инфраструктуры ядерного-энергетического комплекса (ЯЭК). Сложность и многоуровневость задачи определения перспективного облика ядерной энергетики определяет необходимость моделирования как отдельных технологических процессов ЯТЦ, так и подсистем и предприятий ЯЭК. Математическое моделирование может применяться для оценки приемлемости и жизнеспособности вариантов развития технологий и организации топливных циклов в целом.

В РФЯЦ-ВНИИТФ с 2008 г. ведутся работы по развитию моделей и программных комплексов для описания технологических процессов ядерного топливного цикла. В соответствии со стоящими задачами развития ЯЭК выделяются три направления исследований:

– моделирование технологических процессов на балансовом, инженерном уровне для определения принципиальной реализуемости технологических процессов, оценки объемов образующихся РАО, оптимизации компоновок технологических линий;

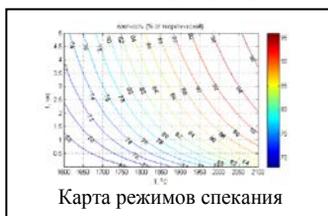
– разработка физико-химических моделей технологических процессов, основанных на фундаментальных законах, для описания штатных и аварийных режимов эксплуатации, оценки безопасности производств;

– моделирование производств и предприятий ЯЭК для оценки технико-экономических характеристик.

В настоящее время в РФЯЦ-ВНИИТФ на платформе АТЭК [1] в сотрудничестве с АО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара» разработан программный комплекс (ПК) ВИЗАРТ [2], предназначенный для решения широкого круга задач, связанных с разработкой технологий переработки ОЯТ и рефабрикации топлива. В его состав входит библиотека моделей технологических процессов и специализированный инструментарий, позволяющий динамически компоновать расчетную схему в зависимости от конкретного варианта реализации технологии. ПК ВИЗАРТ позволяет рассчитывать материальный баланс, строить циклограммы работы оборудования, определять наиболее загруженные участки технологических линий, оценивать накопления делящихся материалов в аппаратах и промежуточных емкостях. При моделировании отслеживается изменение физико-химических характеристик материального потока с учетом эволюции изотопных составов, что является важным при работе с высокоактивными рециклированными материалами.

Для описания и оптимизации технологических процессов фабрикации топлива в РФЯЦ-ВНИИТФ разрабатываются детализированные физико-математические и физико-химические модели отдельных процессов – карботермического синтеза смешанных нитридов урана и плутония, спекания и прессования топливных таблеток, гранулирования порошков, вихревого размола [3, 4]. При разработке моделей используются доступные экспериментальные данные, результаты термодинамического моделирования, теоретические представления о свойствах твердых тел. Результатом моделирования является информация о зависимости свойств конечного продукта (например, плотность топливной таблетки) от технологических режимов.

При разработке как балансовых, так и детализированных технологических моделей используются решатель систем химических уравнений и термодинамический модуль [5], позволяющие в первом при-



ближении определить равновесные составы конечных продуктов в зависимости от состава перерабатываемого топлива и рециклированных материалов, а также технологических режимов.

Таким образом, в РФЯЦ-ВНИИТФ разработана система моделей и кодов, предназначенная для решения широкого спектра задач, возникающих при разработке и оптимизации технологических процессов ЯТЦ.

1. Макеева И.Р., Вербицкая О.В., Дубосарский В.Г., Пугачев В.Ю., Пчелинцева С.В., Соколов В.П. Моделирование технологических процессов переработки ОЯТ и фабрикация топлива на платформе АТЭК // Сборник тезисов докладов VIII Российской конференция по радиохимии «Радиохимия-2015», г. Железнодорожск. 2015. С. 187.
2. Пешкичев И.В., Шульц О.В., Бочкарева А.А. Математическое моделирование процессов фабрикация нитридного ядерного топлива // Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 2016. Т. 2. С. 438-439.
3. Бочкарева А.А., Пешкичев И.В., Шульц О.В. Разработка математических моделей процессов фабрикация нитридного ядерного топлива // Препринт РФЯЦ-ВНИИТФ №249. Снежинск, 2016.
4. Бочкарева А.А., Шульц О.В., Макеева И.Р., Пугачёв В.Ю., Дубосарский В.Г., Кузнецова О.В., Дарина Л.Н., Пешкичев И.В. Программный модуль термодинамического моделирования // Сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 2016. Т. 2. С. 370-372.

3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ СОЛИДУСА И БИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ YbTe-PbTe-SnTe

А.Н. Мамедов¹, Г.И. Ибадова², Р.Дж. Мирзоева², М.Б. Бабанлы¹

¹*Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА,
пр. Г. Джавида, 131, Аз-1148, Баку, Азербайджан*

²*Бакинский Государственный Университет
ул.З.Халилова, 23, Аз-1143, Баку, Азербайджан*

Теллуриды свинца и олова являются перспективными матричными соединениями для разработки высокочувствительных приемников излучения ИК-диапазона и термоэлектрических материалов [1, 2]. Для создания физико-химических основ получения многокомпонентных фаз на их основе необходимы надежные данные по фазовым равновесиям в соответствующих системах.

Исследования фазовых равновесий в системах YbTe-PbTe [3] и YbTe-SnTe [4] показали, что в них образуются непрерывные высокотемпературные твердые растворы (α -фаза). При понижении температуры, соответственно, до 1050 и 950К происходит бинодальный распад α -твердых растворов на взаимонасыщенные твердые растворы α_1 - и α_2 .

Наличие непрерывных рядов твердых растворов во всех граничных квазибинарных составляющих позволяет ожидать образование высокотемпературных твердых растворов и их бинодальный распад также в системе YbTe-PbTe-SnTe.

В данной работе приведены результаты 3D-моделирования поверхности солидуса и бинодального распада твердых растворов системы YbTe-PbTe-SnTe на основе фазовых диаграмм граничных систем с использованием ограниченного числа экспериментальных точек на Т-х-у диаграмме.

Поверхности солидуса α -твердых растворов и бинодального распада ($\alpha_1 + \alpha_2$) аппроксимированы уравнениями

$$T, K = (-227x^3 + 948x^2 + 84x + 1197)y + (703x^2 + 221x + 1078)(1-y) - 400x(1-x)^2y(1-y)$$

$$T, K = (-8142x^2 + 10826x - 2519)y + (-7780x^2 + 10146x - 2299)(1-y)$$

в которых $x=x_{\text{YbTe}}$; $y=x_{\text{PbTe}}/(1-x_{\text{YbTe}})$. При моделировании поверхностей использован метод аппроксимации, апробированный в [5, 6]. Визуализация проведена с использованием программы *grafikus.ru 3d*.

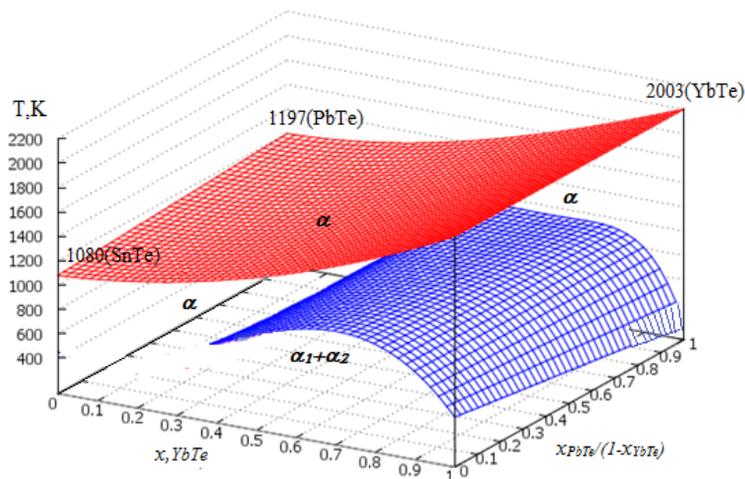


Рис. 3D-моделирование поверхности солидуса и бинадального распада твердых растворов системы YbTe-PbTe-SnTe

Работа выполнена при поддержке Фонда Науки при Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики (Грант по проекту "Получение и исследование новых функциональных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов металлов для альтернативных источников энергии и электронной техники", 2014).

1. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.В. // Успехи физических наук, 2001. Т. 172. № 8. С. 875-905.
2. Шевельков А.В. // Успехи химии, 2008. Т.77. № 1. С. 3-21.
3. Ибадова Г.И., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. // Хим. Проблемы, 2013. № 2. С. 175-179.
4. Aliev Z.S., Ibadova G.I., Tedenac J.-C. Babanly M.B. // J.Alloys Compd., 2014. V. 602. Pp. 248-254.
5. Мамедов А.Н., Салимов З.Э., Бабанлы М.Б. // Аз.Хим.Журн., 2014. №4. Pp. 12-15.
6. Мамедов А.Н. Термодинамика систем с немолекулярными соединениями: расчет и аппроксимация термодинамических функций и фазовых диаграмм. LAP. Germany, 2015. 124 p.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Т.А. Алексеева, А.С. Куриленко

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Одним из путей повышения воспроизводимости и оптимизация свойств функциональных пленок сульфидов металлов, в частности, используемых в оптоэлектронике и инфракрасной технике слоев PbS, полученных гидрохимическим осаждением, является выявление влияния предыстории водных растворов, используемых при их синтезе. В работе было исследовано предварительное воздействие нагрева, перемешивания, других физических факторов на водные растворы компонентов реакционной смеси, используемых при последующем осаждении сульфида свинца, на кинетику процесса, морфологию и фотоэлектрические свойства полученных пленок. Объектами исследования в настоящей работе являлись: водный раствор нитрата свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), щелочной раствор тиомочевины ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), пленки PbS, осажденные с использованием указанных компонентов реакционной смеси, предварительно испытавших различное воздействие. Осуществлялось два вида предварительного температурного воздействия на 0.02 М раствор соли свинца и 1.5 М щелочной раствор тиомочевины ($\text{pH}=12.5$): нагревание до 369 К (96 °С) и предварительное охлаждение до 275 К (2 °С). Воздействие оказывалось в течение 30 минут, затем раствор восстанавливался до комнатной температуры в течение 60 минут. После чего он использовался для приготовления реакционной смеси для осаждения пленок PbS на ситалловые подложки. Наиболее активно процесс осаждения после идет после предварительного нагревания раствора. Предварительное охлаждение замедляет его кинетику. В случае предварительного охлаждения до 275 К на 150 минут увеличилась величина индукционного периода при практическом отсутствии его у предварительно нагретых растворов и 1-2 мин. в контрольных опытах. При этом рассчитанные константы скорости процесса осаждения сульфида свинца соответственно составили 4.8×10^{-3} и $6.6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Предварительная температурная обработка 1.5 М раствора тиомочевины также показала различия в кинетике процесса осаждения пленок PbS с ее участием. Образование твердой фазы

сульфида свинца проходило интенсивнее при ее предварительном нагреве. Однако выявленные различия уступают результатам для раствора соли свинца.

Кинетические исследования по определению времени, в течение которого сохраняется температурная «память» водного раствора соли металла показали, что это влияние проявляется приблизительно в течение суток. Только по истечении этого времени происходит практически полное сближение кинетических кривых осаждения сульфида свинца после предварительного охлаждения с контрольным опытом. При этом повышение температуры синтеза пленок нивелирует влияние температурной предыстории.

По результатам электронно-микроскопических исследований максимальный средний размер кристаллитов, составивший $0.50 \div 0.75$ мкм против $0.30 \div 0.50$ мкм в контрольной серии опытов, получен при применении в реакционной смеси раствора соли свинца, подвергнутого предварительному охлаждению.

Установлено также значительное уменьшение индукционного периода в процессе образования твердой фазы сульфида свинца по сравнению с контрольным опытом в случае предварительного перемешивания раствора соли свинца со скоростью 60 об/мин. При этом выявлены различия в кинетике процесса осаждения после предварительного перемешивания раствора соли в зависимости от его направления: по и против часовой стрелки. Отмечена чувствительность кинетики процесса осаждения сульфида свинца и ко времени суток проведения процесса синтеза.

В работе показано изменение вольт-ваттной чувствительности слоев PbS, полученных с использованием растворов соли свинца, испытывавших различное температурное воздействие. Наибольшее влияние на фотоответ пленок PbS температурная «память» оказывает на начальных стадиях их осаждения. При этом наиболее фоточувствительными оказались слои полученные с использованием соли свинца, испытывавшей предварительное охлаждение.

Предложены объяснения возникновению «памяти» водных растворов соли свинца, основанные на сдвигах в ионных и кислотно-основных равновесиях и значительном времени релаксации системы при переходе в исходное состояние, что подтверждают, в частности, спектры пропускания водных растворов нитрата свинца, демонстрирующие наличие в системе значительных количеств коллоидных фракций.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CdS–PbS МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ

Л.Н. Маскаева, Н.А. Форостяная, В.Ф. Марков

*УрФУ им. первого Президента Б.Н. Ельцина ул. Мира, 19,
Екатеринбург, 620002*

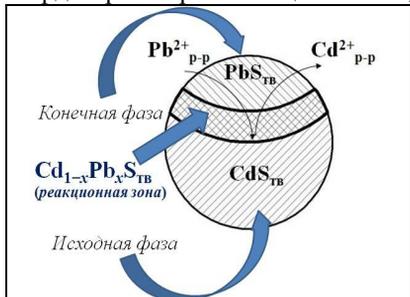
Развитие нанoeлектроники, в первую очередь, обязано появлению новых перспективных материалов, позволяющих оптимизировать характеристики создаваемых на их основе фотодетекторов. Объектами изучения в настоящей работе являются твердые растворы CdS-PbS, изменяя содержание замещающего компонента в которых, можно варьировать свойства полупроводникового материала от широкозонного сульфида кадмия до узкозонного сульфида свинца. На основе пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ разрабатываются уникальные по своим функциональным параметрам фоторезисторы для видимого и ближнего ИК-диапазона, полупроводниковые лазеры, активные элементы ПЗС структур, а также высокоэффективные преобразователи солнечного излучения [1].

Однако, согласно равновесной фазовой диаграмме системы сульфида свинца и кадмия могут формировать твердые растворы лишь при относительно высоких температурах. Так, если при 1325 К предельная растворимость сульфида кадмия в сульфиде свинца достигает 38 мол. %, при 523 К она не превышает $9 \cdot 10^{-3}$ мол. %.

Традиционно для получения твердых растворов замещения (ТРЗ) $Cd_{1-x}Pb_xS$ применяют высокотемпературные физические методы, альтернативой которым является более простой в технологическом отношении низкотемпературный метод осаждения из водных растворов, который позволяет получать твердые растворы замещения более широкого диапазона составов.

Большой интерес для получения высокобогатенных ТРЗ в системе CdS-PbS представляет использование перспективной разновидности химического синтеза из водных сред – ионообменной трансформации пленки халькогенида металла путем выдерживания ее в водном растворе соли металла-заместителя. Суть метода ионообменной трансформации состоит в протекании реакции обмена ионов металла из тонкой пленки халькогенида на ионы металла из контактирующего с ней водного раствора. В результате происходит трансформация состава и структуры базового материала в структуру конечного продукта, в

процессе чего в виде промежуточных фаз возможно образование твердых растворов замещения: $CdS_{ТВ} + xPb_{р-р}^{2+} \rightarrow Cd_{1-x}Pb_xS_{ТВ} + xCd_{р-р}^{2+}$.



Процесс ионного обмена имеет диффузионную природу и три выраженные стадии протекания: накопление ионов металла из контактирующего водного раствора поверхностным слоем тонкой пленки до насыщения; диффузия по границам зерен (кристаллов пленки);

внутрикристаллитное

перемещение диффузанта. Изменяя условия эксперимента, в частности, структуру и морфологию исходной пленки, состав и температуру ионообменного раствора, можно оказывать влияние на интенсивность протекания каждой из этих стадий.

В качестве базовых использовали тонкопленочные образцы CdS , для получения которых применяли гидрохимическое осаждение, важной особенностью которого является возможность регулирования количества свободных ионов металла в водной среде за счет различных по силе и природе лигандов. Это, в свою очередь, оказывает влияние на скорость и механизм протекания процесса синтеза, позволяя получать пленки с различной микроструктурой и морфологией, а, следовательно, имеющих различную склонность к ионообменной трансформации.

Для выявления корреляции между морфологическими особенностями пленки CdS и условиями, создаваемыми в реакционной смеси лигандным фоном, рассмотрены 4 реакционные системы, содержащие в качестве лигандов цитрат-ионы, этилендиамин, аммиак и его смесь [2]. После анализа результатов растровой электронной и атомно-силовой микроскопии сделан вывод о том, что максимальной удельной поверхностью обладают пленки сульфида кадмия, полученные из цитратно-аммиачной системы ($154.4 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$). Это предопределило их выбор в качестве базовой матрицы для процесса ионообменной трансформации.

Условия ионообменной трансформации выбирались на основе предварительно проведенных термодинамических расчетов, согласно которым, процесс ионообменного замещения более вероятен при использовании водного раствора ацетата свинца. Кроме того, необходимо помнить, что вероятность протекания ионообменной реакции возрастает при повышении температуры процесса.

Результаты растровой электронной микроскопии и элементного анализа показали, что с увеличением продолжительности контакта пленки CdS с раствором соли свинца при 368 К происходят значительные изменения морфологии. На поверхности образуются частицы с характерной для сульфида свинца кубической огранкой. Элементный анализ показал, что с увеличением содержания Pb до 38.5 ат.% в составе пленок снижается содержание кадмия до 8.4 ат. %. Содержание серы в образцах при этом остается практически постоянным, изменяясь в пределах ошибки анализа (43.4 ± 4 ат. %).

Результаты РЭМ и элементного анализа позволили оценить влияние на процесс ионообменной трансформации температуры контактирующего с пленкой раствора. При повышении температуры с 353 до 368К содержание свинца в составе образцов возрастает в 1.5 раза (с 27.1 ат.% до 38.5 ат.%).

Рентгеновские исследования модифицированных образцов дали интересный результат: на рентгенограммах всех образцов присутствуют основные рефлексы кубической фазы B1, характерной для PbS. Причем с увеличением продолжительности межфазного контакта рефлексы кубической фазы сдвигаются в область дальних углов. Это свидетельствует о формировании ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$ на основе кубического сульфида свинца с монотонным увеличением содержания кадмия, т.е. процесс ионного обмена в системе “пленка-раствор” сопровождается образованием фазы PbS и формированием на его основе твердого раствора [3].

Учитывая диффузионную природу процесса, представляло интерес исследование состава пленки по толщине. С этой целью использовали режим рентгеновской съемки методом скользящего луча. Согласно выполненной оценке содержание сульфида кадмия в составе ТР $Cd_xPb_{1-x}S$ уменьшается по толщине слоя с 31 мол.% вблизи поверхности до 10 мол.% в глубине. Рассчитанный коэффициент диффузии свинца в пленке CdS согласно обработке результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии составил 3.6×10^{-15} см²/с.

Работа выполнена в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг.

1. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 218с.
2. Форостяная Н. А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. // Журнал общей химии. 2015. Т. 85 (147). В. 11. С. 1769-1776.
3. Маскаева Л.Н., Форостяная Н.А., Марков В.Ф. Воронин В.И. // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. №5. С. 618-620.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕРАТА БАРИЯ, ЗАМЕЩЕННОГО ОКСИДАМИ ИТТРИЯ И ЕВРОПИЯ

Н.И. Мацкевич¹, Th. Wolf², И.В. Вязовкин¹, А.Н. Семерикова¹,
О.И. Ануфриева¹, М.Ю. Мацкевич¹

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

²Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Solid State Physics,
Karlsruhe, 76021, Germany

Цераты щелочноземельных элементов, замещенные оксидами редкоземельных металлов, относятся к материалам, которые широко используются в качестве газоразделительных мембран, электролитов топливных элементов, пигментов [1-3]. Для более перспективного применения этих соединений необходимо решить следующие проблемы: повышение химической и термодинамической устойчивости, расширение области гомогенности, понижение эксплуатационных температур и др. В ранних работах авторов [2-3] область гомогенности была расширена путем введения оксидов индия и редкоземельных элементов (Gd, Nd) в церат бария.

В настоящем исследовании мы синтезировали церат бария следующего состава: $\text{BaCe}_{0.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.85}$. В данном соединении мы расширили область гомогенности до 30% путем «содопирования» иттрием и европием. Соединение имеет орторомбическую структуру, пространственная группа *Pncm*.

Для определения энергетических характеристик церата бария, замещенного иттрием и европием, был использован метод калориметрии растворения. Были определены энтальпии растворения $\text{BaCe}_{0.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ и рассчитаны стандартные энтальпии образования, энергия стабилизации, энтальпии реакций взаимодействия с Al_2O_3 и ZrO_2 , энергия решетки с использованием цикла Борна-Габеры. Показано, что добавление иттрия увеличивает стабильность соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-00226), Карlsruэ Института Технологий (грант 2015) и Государственного задания для ИИХ СО РАН.

1. Shao Z., Haile S.M. //Nature. 2004. V. 431. P. 170–173.
2. Matskevich N.I., Matskevich M.Yu., Wolf Th., Bryzgalova A.N., Chupakhina T.I., Anyfrieва O.I. //J. Alloys Comp. 2013. V. 577. P. 148–151.
3. Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P., Semerikova A.N., Anyfrieва O.I. // Thermochim. Acta. 2015. V. 615. P. 68–71.

ЭНТАЛЬПИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЦЕРАТА СТРОНЦИЯ, ЗАМЕЩЕННОГО ОКСИДАМИ ИНДИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

Н.И. Мацкевич, Н.В. Гельфонд, И.В. Вязовкин,
О.И. Ануфриева, М.Ю. Мацкевич
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Одними из перспективных материалов, успешно работающих при повышенных температурах, являются цераты стронция, замещенные редкоземельными элементами. Для альтернативной энергетики используются цераты стронция общей формулы $\text{SrCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-y}$ (R - редкоземельный элемент). Цераты стронция при замещении церия на лантаноиды показывают высокую ионную проводимость при температурах выше 1000 К.

В настоящей работе представлен синтез нового церата стронция состава $\text{SrCe}_{0.7}\text{Lu}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ и его термохимические свойства. Соединение имеет орторомбическую структуру, пространственная группа *Pmna*. Соединение было синтезировано методом твердофазного синтеза из SrCO_3 , CeO_2 , Lu_2O_3 , In_2O_3 .

Для определения термохимических характеристик был использован метод калориметрии растворения.

Стандартная энтальпия образования церата стронция, замещенного оксидами лютеция и индия, $\Delta_f H^\circ(\text{SrCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Lu}_{0.2}\text{O}_{2.85}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$ была рассчитана как следующая величина: -1612.9 ± 3.4 кДж/моль.

Далее было интересно рассчитать энергию стабилизации для SrCeO_3 , замещенного Lu_2O_3 и In_2O_3 . Энергия стабилизации представляет собой энтальпию образования соединения из бинарных оксидов. Так, для соединения ABO_3 она может быть записана как:

$$\Delta_{\text{st}} H^\circ(\text{ABO}_3) = \Delta_f H^\circ(\text{ABO}_3) - [\Delta_f H^\circ(\text{AO}) + \Delta_f H^\circ(\text{BO})]$$

Мы использовали данные для полученной в настоящей работе энтальпии образования $\text{SrCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Lu}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ и стандартные энтальпии образования SrO , CeO_2 , Lu_2O_3 и In_2O_3 , взятые из справочника [1], для того, чтобы рассчитать энергию стабилизации $\text{SrCe}_{0.7}\text{In}_{0.1}\text{Lu}_{0.2}\text{O}_{2.85}$.

Было установлено, что церат стронция, замещенный оксидами лютеция и индия, имеет более высокую энергию стабилизации по сравнению с незамещенным цератом стронция.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания для ИНХ СО РАН.

1. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.:ВИНИТИ, 1982.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Л.Ф. Машадиева¹, Дж. Кевсер², К.Н. Бабанлы¹,
И.И. Алиев¹, Ю.А. Юсибов²

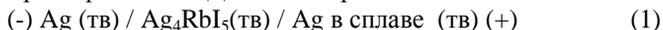
¹*Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА,
пр. Г. Джавида, 131, Аз-1143, Баку, Азербайджан*

²*Гянджинский Государственный Университет,
пр. Г. Алиева, 187, Аз-2000, Гянджа, Азербайджан*

В работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (А), представляющей интерес в связи с актуальностью поиска новых многокомпонентных фаз, обладающих термоэлектрическими свойствами [1, 2].

Синтез исходных соединений и сплавов исследуемых систем проводили сплавлением высокочистых элементарных компонентов в кварцевых ампулах в условиях вакуума (~10⁻² Па). Для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, литые образцы подвергали гомогенизирующему отжигу при 800 К в течение ~1000ч, а затем закаляли охлаждали в выключенной печи.

Исследования проводили методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале 300-450К. Методики составления электрохимических цепей и проведения измерений ЭДС были аналогичны описанным в [3].

На основании полученных экспериментальных данных построена диаграмма твердофазных равновесий (рис.) системы (А). Установлено, что она характеризуется образованием широкой (5-10 мол%) полосы непрерывных твердых растворов с кубической структурой вдоль разреза $\text{SnTe-Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{51}$ (β -фаза). Эти твердые растворы образуют широкие двухфазные области с α -, γ - и δ - фазами на основе Ag_2Te , Sb_2Te_3 и SnSb_2Te_4 , соответственно.

Из данных измерений ЭДС сплавов определена область гомогенности β -фазы по разрезу $\text{SnTe-[AgSbTe}_2]$, вычислены парциальные термодинамические функции ($\Delta\bar{G}, \Delta\bar{H}, \Delta\bar{S}$) серебра в твердых растворах. Анализ изотерм этих функций, особенно, парциальной энтропии, показал их воспроизводимость и высокую

чувствительность к изменению состава твердых растворов и фазового состава гетерогенных сплавов и позволил уточнить границы фазовых областей исследуемой системы.

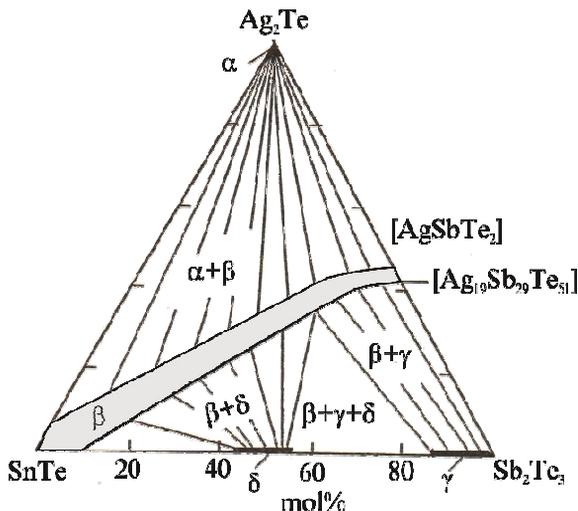


Рис. Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием соответствующих термодинамических данных для системы $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии β -фазы. Комбинированием полученных данных с соответствующими функциями исходных соединений вычислены термодинамические функции замещения $2\text{Sn} \rightarrow \text{AgSb}$.

Работа выполнена при поддержке Фонда Науки при Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики (Грант по проекту "Получение и исследование новых функциональных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов металлов для альтернативных источников энергии и электронной техники", 2014).

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008. Т. 77. № 1. С. 3-21.
2. Бабанлы М.Б., Юсифов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993. 342 с.
3. Бабанлы М.Б., Юсифов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку, ЭЛМ. 2011. 306 с.

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_2\text{Ge}_{3-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

М.А. Мелкозерова¹, Н.И. Лобачевская¹, Е.В. Заболоцкая¹,
Л.В. Ермакова¹, В.Д. Журавлев¹, В.А. Важенин²

¹*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990*
²*Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург*

Сложные оксиды на основе марганец-германиевого граната $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ представляют интерес в качестве материалов для магнитооптических устройств, активных элементов записи, хранения и обработки информации [1]. Варьирование катионного состава в тетраэдрических позициях и замещение германия иновалентными примесями позволяет изменять зарядовое состояние марганца и оказывать, таким образом, влияние на магнитные и оптические свойства. В настоящей работе приведены результаты исследования обменных взаимодействий в некомплектных по кальциевой подрешетке твердых растворах $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_2\text{Ge}_{3-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 3.0$). Зарядовая компенсация при замещении Ge^{4+} катионами с более высокой степенью окисления V^{5+} , с одной стороны, осуществляется катионными вакансиями в подрешетке кальция, с другой – ионами марганца, расположенными в октаэдрических позициях: при переходе от $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ к $\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ доля ионов Mn^{3+} снижается, доля Mn^{2+} , напротив, возрастает.

Образцы получали по цитратной методике при 950 °С. Спектры ЭПР регистрировали в X-диапазоне на стандартном ЭПР-спектрометре CMS-8400 (Adany) при комнатной температуре. Регистрацию спектров в температурном интервале 100–460 К проводили на спектрометре Bruker EMX Plus.

Спектр ЭПР незамещенного граната $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ содержит шесть линий сверхтонкой структуры, что свидетельствует о наличии в этом образце малых количеств Mn^{2+} (электронная конфигурация d^5) (рис. 1). Спектры образцов $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_2\text{Ge}_{3-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ представляют собой сложные суперпозиционные линии, состоящие как минимум из двух компонент лоренцевой формы с близкими значениями g-фактора, но разными ширинами. Максимумы поглощения соответствуют эффективному значению g-фактора 2.0, характерному для ионов Mn^{2+} . Анализ формы линии показывает, что с увеличением содержания Mn^{2+} в образцах обе компоненты сужаются: изменение ширины линии ΔH_{pp} узкой

компоненты составляет 350 – 250 Гс, широкой компоненты – 2500 – 1200 Гс. В отличие от твердых растворов $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_2\text{Ge}_{3-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$, в спектре $\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ присутствует одиночная линия лоренцевой формы с $g = 2.0$ ($\Delta H_{pp} = 235$ Гс), принадлежащая ионам Mn^{2+} .

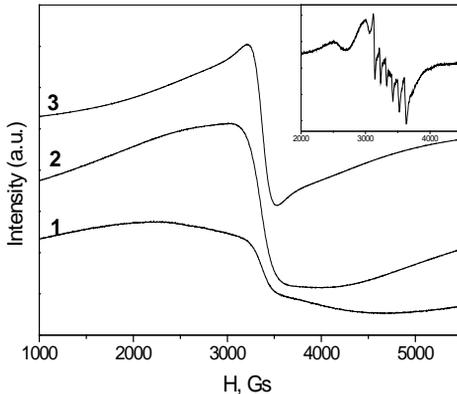


Рис. 1. Спектры ЭПР 1 - $\text{Ca}_{2.75}\text{Mn}_2\text{Ge}_{1.5}\text{V}_{1.5}\text{O}_{12}$, 2 - $\text{Ca}_{2.71}\text{Mn}_2\text{Ge}_{1.25}\text{V}_{1.75}\text{O}_{12}$, 3 - $\text{Ca}_{2.665}\text{Mn}_2\text{GeV}_2\text{O}_{12}$.
На вставке - $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Сложные по форме сигналы в спектрах ЭПР твердых растворов $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_2\text{Ge}_{3-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ свидетельствуют о нахождении Mn^{2+} в нескольких магнитно-неэквивалентных положениях. Происхождение линий подобной формы в спектрах магнитоцентрированных систем, с одной стороны, может быть обусловлено структурной неупорядоченностью, с другой – обменными кластерами [2, 3]. Согласно результатам РФА, все полученные образцы изоструктурны исходным гранатам $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, в которых катионы марганца занимают октаэдрические позиции. На основании этих данных можно утверждать, что зарегистрированные в $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_2\text{Ge}_{3-y}\text{V}_y\text{O}_{12}$ сигналы связаны именно с обменными кластерами. Причиной образования таких кластеров, как правило, возникающих в системах, в которых существует конкуренция обменных взаимодействий, по-видимому, является различие магнитных структур исходных гранатов. Магнитная конфигурация $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ образована ферромагнитными цепочками вдоль одной из кубических осей [001]. При трансляции вдоль осей [100] и [010] направление спинов меняется на противоположное [4, 5]. Магнитная структура $\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ подобна $\text{NaCa}_2\text{Mn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ и представляет собой две кубические ферромагнитные подрешетки, вставленные антиферромагнитно одна в другую [5]. О формировании обменных кластеров в твердых растворах замещения, в частности, сообщалось в работах [6, 7].

Температурная зависимость $\Delta H_{pp}(T)$ широкой компоненты в спектре образца $\text{Ca}_{2.665}\text{Mn}_2\text{GeV}_2\text{O}_{12}$ характеризуется экспоненциальным возрастанием ширины линии с понижением температуры (рис. 2), что

свидетельствуют о наличии обменных взаимодействий, идущих по антиферромагнитному типу. Важно отметить, что с понижением температуры

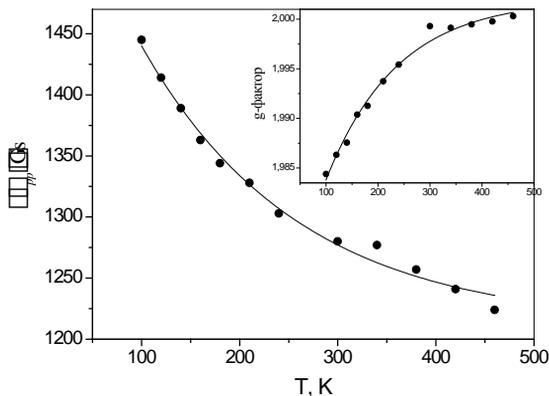


Рис. 2. Зависимость параметров линии в спектре ЭПР $\text{Ca}_{2.665}\text{Mn}_2\text{GeV}_2\text{O}_{12}$ от температуры.

наблюдается также уменьшение величины g -фактора: от 2.0 при 300 К до 1.98 при 100 К. Подобная нетривиальная зависимость g -фактора от температуры свидетельствует о том, что магнитное поведение системы определяется не отдельными парамагнитными ионами, в данном случае Mn^{2+} , а группами атомов,

связанных обменными взаимодействиями. В отличие от широкой компоненты параметры узкой линии не зависят от температуры.

Таким образом, методом ЭПР показано, что гетеровалентное замещение германия на ванадий в гранате $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ оказывает влияние на его магнитную структуру и способствует формированию обменных кластеров.

1. Гнатченко С.Л., Давиденко И.И. и др. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 1. С. 88–92.
2. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.:Наука, 1988. 181 с.
3. Клява Я.Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел. Рига: Зинатне. 1988. 320 с.
4. Plumier R., Sougi M. // J. De Physique Colloque C8. 1988. V. 49, № 12. P. 983–984.
5. Белов К.П., Соколов В.И. // Успехи физ. наук. 1977. Т. 121. № 2. С. 285-317.
6. Белов К.П., Валянская Т.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 25. № 8. С. 369-373.
7. Плахтий В.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 18. № 2. С. 85–89.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА СОВРЕМЕННЫХ СУПЕРКОМПЬЮТЕРАХ

Митрохин Ю.С.

*Удмуртский государственный университет, 426034 г. Ижевск,
ул. Университетская 1*

Методом первопринципной молекулярной динамики (ab initio MD) моделируется фазовый переход твердое тело - жидкость на современных многоядерных компьютерах с использованием современных пакетов CP2K, CPMD, VASP, QBOX. По результатам тестирования указанных выше пакетов наилучшие результаты дал пакет CP2K [1,2]. Он требует меньше оперативной памяти и машинного времени, примерно на порядок, по сравнению, например, с пакетом CPMD [3]. Это связано с тем, что пакт CP2K использует комбинированный базис плоских волн и атомоподобных функций гауссовского типа [4], а также использует современный и эффективный псевдопотенциал Гоедекера [5]. В качестве объекта исследования выбраны двойные и тройные сплавы на основе Ni₃Al. Результаты моделирования дают температуру плавления, близкую к экспериментальному значению, в то время как классические методы дают значительное превышение расчетного значения температуры плавления по сравнению с экспериментом, примерно на 500 К. Это факт хорошо известен под названием эффекта перегрева в классической молекулярной динамике. Другое важное преимущество метода ab initio MD состоит в том, что оно не требует подгонки параметров межатомного взаимодействия, что позволяет использовать его при моделировании процессов при высоких температурах и давлениях, а также при создании новых материалов. Очевидно, что расчеты из первых принципов требуют больших затрат машинного времени, но с ростом мощности и доступности современных суперкомпьютеров, эта проблема находит свое решение.

1. CP2K website. URL: <http://cp2k.berlios.de>
2. URL: <http://sourceforge.net/projects/cp2k/files>
3. URL: <http://cpmd.org/download>
4. Joost VandeVondele and Juerg Hutter, J. Chem. Phys. 127. 114105 (2007).
5. S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B 54. 1703 (1996).

ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИЙ ВАНЬЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА

Митрохин Ю.С.

*Удмуртский государственный университет, 426034 г. Ижевск,
ул. Университетская 1*

В работе рассчитана электронная структура сплава Ni_3Al в интервале 0 – 20 eV. Расчет выполнен методом первопринципного псевдопотенциала (ab initio PP), реализованного в пакете QUANTUM ESPRESSO [1]. В результате зонного расчета было установлено, что в энергетическом спектре имеется 9 занятых полос и 9 незанятых. Уровень Ферми $E_F = 12.85$ eV проходит по правому краю d-полосы Ni. Построение функций Ванье с максимальной локализацией (MLWF) [2] в прямом пространстве выполнялась численно с помощью пакета Wannier90 [3], методом скорейшего спуска в многомерном пространстве. Перед построением MLWF была выполнена процедура «распутывания» (disentanglement) полос спектра Ni_3Al . При построении функций Ванье использовались 3p-состояния Al и 3d-состояния Ni. Полученные функции Ванье использовались в качестве базиса малой размерности для повторного вычисления зонной структуры сплава Ni_3Al . Показано, что этот базис дает, практически, те же результаты, при значительно меньших вычислительных затратах. Для построения 2d-графиков зонной структуры использовался пакет gnuplot. Для визуализации 3d-объектов и функций Ванье использовался программный комплекс XcrysDen [4]. Полученные функции Ванье могут быть использованы в дальнейшем для вычисления транспортных свойств сплава Ni_3Al , а также многих других свойств этого сплава.

1. URL: <http://www.quantum-espresso.org>
2. Marzari N. and Vanderbilt D. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands, Phys. Rev. B. 1997. Vol. 56. Pp. 12847–12865.
3. Mostofi A., Yates J., Lee Y.S. Wannier90: maximally localized Wannier functions: URL: <http://www.wannier.org>
4. Kokalj A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, Comp. Mater. Sci. 2003. Vol. 28. Pp. 155–168. The XcrysDen package Code available from <http://www.xcrysden.org>

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

З.А. Михайловская, С.М. Посохова, Д.В. Пьянкова

УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

В настоящее время активно изучаются сложные оксиды на основе Vi_2O_3 , которые проявляют такие практически значимые свойства как кислородно-ионная проводимость, каталитическая, магнитная и оптическая активность. Объектами настоящего исследования являются сложноокисные соединения на основе молибдатов висмута - перспективных функциональных материалов в этих областях. В качестве матричных соединений для замещения щелочноземельными металлами выбраны составы $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и Vi_2MoO_6 , с условием возможного образования твердых растворов с общими формулами $\text{Vi}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12-d}$ и $\text{Vi}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-d}$ и $\text{Vi}_{2-x}\text{Me}_x\text{MoO}_{6-d}$ (Me= Mg, Ca, Sr, Ba) соответственно.

$\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ кристаллизуется в моноклинной симметрии (пр. гр. $P2_1/c$, $a=7.685(3)$ Е, $b=11.491(4)$ Е, $c=11.929$ Е, $\beta=115.4^\circ$, $Z=4$), тип шеелита, $\text{KЧ}_{\text{Vi}}=8$, $\text{KЧ}_{\text{Mo}}=4$, и проявляет свойства селективного катализатора а также ионного проводника, устойчивого вплоть до температур $\sim 650^\circ\text{C}$. Соединение $\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, стабильное в дипазоне $\sim 540-660^\circ\text{C}$, при комнантой температуре существует в метастабильном состоянии из-за очень низкой скорости разложения. Также используется в качестве катализатора индивидуально и в смеси с $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. $\text{Vi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ кристаллизуется орторомбической или близкой к ней моноклинной симметрии, пр. гр. $P21/c$ и $a = 11.946$ Е, $b = 10.795$ Е, $c = 11.876$ Е, $\beta = 90.15^\circ$ ($\text{KЧ}_{\text{Vi}}=4,8$, $\text{KЧ}_{\text{Mo}}=4$). Vi_2MoO_6 кристаллизуется в трех формах- низкотемпературной, высокотемпературной и метастабильной среднетемпературной. Низкотемпературная форма Vi_2MoO_6 имеет орторомбическую симметрию (пр. гр. $Pca21$) с параметрами элементарной ячейки $a=5.5019(2)$ Å, $b=16.2449(7)$ Å, $c = 5.5237(1)$ Å, $Z = 4$ и является типичной фазой Ауривиллиуса ($\text{KЧ}_{\text{Vi}}=4..8$, $\text{KЧ}_{\text{Mo}}=6$). Высокотемпературная форма кристаллизуется в моноклинной симметрии, пр. гр. $P21/c$, параметры элементарной ячейки $a=17.2627(1)$ Е, $b=22.4296(2)$ Е, $c=5.58489(5)$ Е, $\beta=90.4974(6)^\circ$, $Z=16$ ($\text{KЧ}_{\text{Vi}}=6..8$, $\text{KЧ}_{\text{Mo}}=4$). Таким образом, координационное окружение иона висмута предполагает возможность замещения щелочноземельными

металлами, проявляющими аналогичные значения координационных чисел и широкий диапазон ионных радиусов.

Составы $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12\pm\delta}$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-d}$, $x=0.1\dots 1$ были синтезированы по стандартной керамической технологии в диапазоне температур 500–650 °С, состав $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{MoO}_{6-d}$ - при 500–750 °С. Стехиометрические количества исходных оксидов и карбонатов металлов смешивали и перетирали в агатовой ступке с последующим формированием брикетов и отжигом в алундовых тиглях.

В результате проведенного рентгеновского фазового анализа было установлено, что твердые растворы $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{12\pm\delta}$ (Me=Ca, Mg, Sr, Ba) образуются только при малых концентрациях металладапанта $x\leq 0.05$, основной примесной фазой выступает (Me, Bi)MoO₄ (пр. гр. *I41/a*, $a\approx 5.222\text{E}$, $c\approx 11.425\text{E}$). Для $\text{Bi}_{2-x}\text{Me}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-d}$ область твердых растворов также очень узка ($x\leq 0.05$), при больших концентрациях допанта ($x\geq 1.95$) наблюдается образование твердых растворов на основе (Me, Bi)MoO₄, не описанных ранее в литературе.

Порошки и керамика были аттестованы методом лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Размер частиц полученных порошков лежит в интервале от 0.1 до 20 мкм. Продемонстрирована неоднородность поверхности, определяемая присутствием примесных фаз для образцов замещенных молибдатов висмута. Методом сканирующей электронной микроскопии и денситометрическими измерениями показано образование среднепористой керамики на основе указанных молибдатов висмута (с пористостью менее 10%).

Полученная керамика аттестована методом импедансной спектроскопии. Произведен анализ годографов импеданса, построены эквивалентные схемы. Получены температурные и концентрационные зависимости общей электропроводности. Температурные зависимости проводимости характеризуются линейной функцией. Расчитаны энергии активации проводимости.

В общем наблюдается увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением, выраженное в виде параболической зависимости с концентрационным максимумом, соответствующим области перехода из триклинной модификации в моноклинную.

Работа выполнена при финансовой поддержке МО РФ (грант президента РФ №МК-7979.2016.3).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ SbXI (X-S, Se, Te) МЕТОДОМ ЭДС

С.С.Мусаева¹, З.С. Алиев², З.Т.Гасанова¹, Я.И.Джафаров¹,
М.Б.Бабанлы²

¹Бакинский Государственный Университет

ул.З.Халилова, 23, AZ-1148, Баку, Азербайджан

²Институт Катализа и Неорганической Химии НАНА,

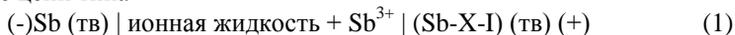
пр.Г.Джавида, 131, Az-1143, Баку, Азербайджан

Халькогалогениды сурьмы и висмута типа $V^VXГ$ обладают разнообразными сочетаниями уникальных функциональных свойств и применяются или считаются перспективными для применения в качестве фотонных кристаллов, солнечных элементов, оптических модуляторов, газовых сенсоров, радиационных детекторов и т.д. [1].

Для оптимизации метода синтеза и выращивания монокристаллов многокомпонентных фаз требуется наличие надежных данных по их термодинамическим свойствам.

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования халькогенидов сурьмы методом ЭДС.

Для проведения исследований нами были составлены концентрационные цепи типа



в интервале температур 300-400 К. В качестве электролита использовали смесь морфолина и муравьиной кислоты с добавлением 0,5мол% безводного $SbCl_3$. Правыми электродами служили равновесные сплавы из трехфазных областей $SbXI-SbI_3-X$, полученные сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре на 20-30⁰ ниже солидуса в течение 500-1000ч.

Результаты измерений ЭДС находились в соответствии с фазовыми диаграммами и позволили вычислить парциальные термодинамические функции сурьмы в сплавах. На основании диаграмм твердофазных равновесий исследуемых систем установлены реакции потенциалобразования для соединений $SbXI$, с помощью которых вычислены их стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии.

1. Nowak M., Jesionek M. Carbon nanotubes filled with ternary chalcogenides / In. Nanowires – Recent advances. INTECH, 2012. Pp. 263-293.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТЁКЛАХ K_2SO_4 - $ZnSO_4$

А.М. Непомилуев¹, О.Г. Резницких², Г.В. Нечаев², К.Г. Земляной³

¹ Россия, Екатеринбург, ФГУП «УНИИМ»,

² Россия, Екатеринбург, ИВТЭХ УрО РАН,

³ Россия, Екатеринбург, УрФУ им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина

Сульфатные стекла не имеют в своем составе классических стеклообразователей и входят в особую группу стёкол, получаемых из солевых расплавов. Возможность их использования в качестве твердых электролитов, была показана в [1]. Длительное время исследование сульфатных стёкол представляло в основном научный интерес и было связано с попытками объяснить природу и механизм стеклования в солевых системах. Поэтому основные усилия были сосредоточены на исследовании структуры. Кинетика фазовых превращений в сульфатных стёклах практически не изучалась.

Целью данной работы является изучение кинетики стеклования и кристаллизации стёкол $(100-x) K_2SO_4$ - $xZnSO_4$ ($x=30, 40, 50, 55, 60, 70, 80$ мол. %). Стёкла синтезировали из безводных K_2SO_4 и $ZnSO_4$ при 750–900 К в токе Ar. Термическое поведение стёкол исследовали с помощью калориметра DSC204F1 (Netzsch, Германия). Чтобы избежать влияния гранулометрического состава образца на результаты измерения, вместо порошка использовали кусочки стекла массой 15-20 мг, которые нагревали в алюминиевых тиглях со скоростями 5,10,20,40 К/мин. Значения температуры стеклования T_g , температуры начала пика T_x , температуры пика T_c , изменения теплоёмкости при стекловании $\Delta_{tr}C_p$, а также теплоты фазовых превращений $\Delta_{tr}H$ определённые непосредственно из кривых ДСК с использованием программного обеспечения Proteus Analysis и Peak Separation приведены в таблице 1.

На кривых ДСК всех исследованных образцов наблюдаются тепловые эффекты, соответствующие переходу стекла в состояние переохлаждённого расплава и его последующей кристаллизации, которая, в зависимости от состава стекла, может происходить в несколько стадий.

Согласно [2] зависимость между T_g и скоростью нагрева образца β в ДСК эксперименте можно описать выражением:

$$T_g = A + B \cdot \ln(\beta), \quad (1)$$

Таблица 1. Значения T_g , T_x , T_{cr} , $\Delta_{tr}C_p$, $\Delta_{tr}H$ для стёкол (100- x) K_2SO_4 - $xZnSO_4$ при скорости нагрева 10 К/мин.

x , mol. %	T_g , К	$-\Delta_{tr}C_p$, J/(g·K)	T_x , К	T_c , К	$\Delta_{tr}H$, J/g
80	508.3	0.47	565.4, 635.5, 661.3	575.1, 644.8, 666.2	62.2, 23.5, 1.1
70	494.6	0.40	550.9, 587.4, 611.2	558.9, 606.8, 625.1	57.5, 26.6, 12.3
60	490.3	0.39	552.4, 631.5	565.2, 649.3	75.9, 17.7
55	510.5	0.73	549.0	561.3	90.8
50	524.7	0.74	566.4	580.1	98.6
40	522.4	0.74	551.7	559.0	72.0
30	520.8	0.35	552.8	559.4	45.4

где A и B – константы для данного стекла. Из уравнения (1) следует, что график T_g от $\ln(\beta)$ является прямой, из наклона и точки пересечения которой с осью абсцисс можно найти значения B и A . Связь между T_g и энергией активации структурной релаксации в интервале стеклования E_g можно описать уравнением [3]:

$$\ln(\beta) = -E_g/(R \cdot T_g) + \text{const}, \quad (2)$$

где R -газовая постоянная. График зависимости $\ln(\beta)$ от $1/T_g$ представляет собой прямую, из наклона которой можно найти значение E_g . Для определения E_g используют также уравнение [4]:

$$\ln(\beta/T_g^2) = -E_g/(R \cdot T_g) + \text{const}. \quad (3)$$

Значение E_g вычисляют также из наклона зависимости $\ln(\beta/T_g^2)$ от $1/T_g$. Анализ полученных данных показал, что для стёкол в системе K_2SO_4 - $xZnSO_4$ зависимости T_g от $\ln(\beta)$, $\ln(\beta)$ от $1/T_g$ и $\ln(\beta/T_g^2)$ от $1/T_g$ являются линейными. Величины E_g , A и B , найденные с использованием уравнений (1)–(3), приведены в таблице 2.

Для определения энергии активации кристаллизации E_c , предэкспоненциального множителя K_0 и степенного параметра Аврами n использовали метод предложенный в [5], согласно которому:

$$\ln(\beta/(T_c - T_0)) = -E_c/(R \cdot T_c) + \ln(K_0), \quad (4)$$

где $T_0 \approx 300$ К начальная температура ДСК эксперимента, K_0 - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции. Значения E_c и $\ln(K_0)$ находят из наклона зависимости $\ln(\beta/(T_c - T_0))$ от $1/T_c$ и точки её пересечения с осью ординат. Значение n можно найти из формулы:

$$n = (2,5/\Delta T_{FWHM}) \cdot (T_c/(E/R)), \quad (5)$$

Таблица 2. Значения энергии активации стеклования E_g и констант А и В для стёкол $(100-x)K_2SO_4-xZnSO_4$

x, mol.%	А, К	В, К	E_g , кДж/моль	
			по методу [3]	по методу [4]
80	498.7	4.2	513.2	504.8
70	485.1	4.2	484.5	476.3
60	479.4	4.8	416.2	408.0
55	503.5	3.0	713.1	704.6
50	510.8	5.8	395.4	386.7
40	511.2	5.0	456.0	447.7
30	512.0	3.7	607.3	598.6

где ΔT_{FWHM} – ширина пика кристаллизации на полувысоте. Теоретически параметр n принимает целочисленные значения от 1 до 4 и зависит как от типа нуклеации (поверхностный, объёмный), так и от механизма роста кристаллической фазы (одно/дву/трёхмерный). Вычисленные с использованием уравнений (4)-(5) значения E_c , K_0 , n приведены в таблице 3, из которой видно, что механизм кристаллизации существенно зависит от состава стекла.

Таблица 3. Значения энергии активации кристаллизации E_c , предэкспоненциального множителя K_0 и степенного параметра Авраами n для стёкол $(100-x) K_2SO_4-xZnSO_4$

x, mol.%	E_c , кДж/моль			K_0 , сек ⁻¹			n		
	E_1	E_2	E_3	$(K_0)_1$	$(K_0)_2$	$(K_0)_3$	n_1	n_2	n_3
80	234.4	238.5	323.6	$7.1 \cdot 10^{19}$	$6.1 \cdot 10^{17}$	$6.3 \cdot 10^{23}$	3.5	4.0	4.8
70	234.8	253.5	153.8	$3.3 \cdot 10^{20}$	$2.6 \cdot 10^{20}$	$2.0 \cdot 10^{11}$	3.2	1.3	3.3
60		167.5			$1.1 \cdot 10^{14}$				2.7
55		279.6			$1.9 \cdot 10^{23}$				2.8
50		184.1			$1.3 \cdot 10^{15}$				2.8
40		157.1			$1.7 \cdot 10^{13}$				3.0
30		157.6			2.010^{13}				3.0

1. Nassau K, Glass A.M., Grasso M, Olson D.H. //J Non-Cryst Solids. 1981. V. 46. P. 45–58.
2. Lasocka M. // Materials Science and Engineering. 1976. V. 23. P. 173–177.
3. Moynihan C.T., Eastel A.J., Wilder J, Tucker J. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 2673–2677.
4. Kissinger H.E.// J. Res. Nat. Bur. Stand. 1956. V.57. P.217–221.
5. Augus J.A., Bennet J.D. //J.Thermal Anal. 1978. V.13. P.283–292.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В СИСТЕМЕ Mn-Ga-O

О.С. Никулина^{1,2}, О.А. Булавченко^{1,2}, Т.Н. Афонасенко³,
П.Г. Цырульников³, С.В. Цыбуля^{1,2}

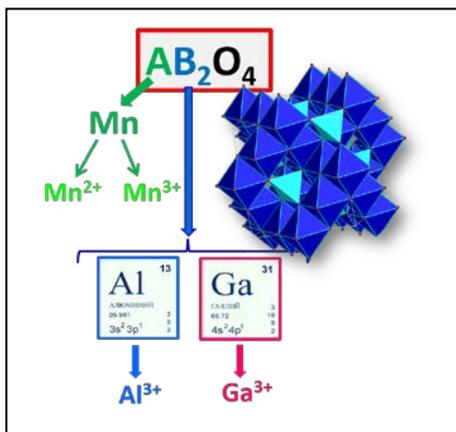
¹ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

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

³ИППУ СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040

Интерес к марганцу и его кислородным соединениям обусловлен их широким применением в различных отраслях промышленности и катализа [1].

Марганецсодержащие двойные оксиды со структурой шпинели $Mn_{3-x}Me_xO_4$ ($Me=Al, Ga, Fe, 3d$ металл) представляют особый интерес в качестве функциональных материалов и катализаторов. В основе этого интереса лежит способность марганца менять степень окисления, которая приводит к тому, что эти шпинели достаточно легко присоединяют и теряют кислород в определенных условиях. Следствием этого является расслоение исходных гомогенных фаз с образованием наногетерогенных состояний [2,3]. Предполагаемой причиной такого расслоения является склонность



к сегрегации катионов Mn^{3+} за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера [4]. Для марганец-алюминиевых оксидных систем ранее было показано, что именно наноструктурированные состояния имеют существенно более высокую каталитическую активность по сравнению с регулярными шпинелями такого же катионного состава [5].

Галлий с химической точки зрения считается аналогом алюминия, но ранее марганец-галлиевая оксидная система детально не исследовалась. В литературных данных отсутствует информация о генезисе фазового состава в системе Mn-Ga-O в зависимости от условий приго-

товления, о структурных особенностях образования оксидов со структурой шпинели в широком диапазоне составов. Предполагается, что поведение марганец-галлиевых оксидных систем подобно хорошо изученным марганец-алюминиевым. Именно поэтому представляет интерес установление условий, при которых формируются марганец-галлиевые двойные оксиды со структурой шпинели и их сравнение с марганец-алюминиевыми шпинелями.

В этой работе мы сообщаем об исследованиях марганец-галлиевых смешанных оксидов с различным катионным соотношением (Mn:Ga от 1:2 до 2:1), полученных методом соосаждения в широком диапазоне температур (600-1200°C) как на воздухе так и в инертной среде, с целью определения условий формирования твердых растворов со структурой шпинели.

При прокаливании на воздухе образуются низкотемпературные (600°C) кубические шпинели. Можно предположить, что при температуре 600°C формируется наноразмерная (~10 нм) шпинель на основе структуры γ -Ga₂O₃, в которой часть катионов галлия замещается катионами марганца, при этом сохраняются катионные вакансии. При 800-1200°C, наблюдается кубическая шпинель и отдельно оксиды марганца и галлия. Это скорее всего, связано с тем, что на воздухе в диапазоне температур 600-1040°C на «чистых» оксидах марганца существует α -Mn₂O₃, где Mn находится в степени окисления 3+ [4]. Вероятно, появление Mn³⁺ ведет к распаду низкотемпературной шпинели до образования простых оксидов. Формирование при высокой температуре (1200°C) стехиометрической шпинели с большими размерами ~50 нм, вероятно, связано с тем, что в данной температурной области для «чистых» оксидов марганца характерна фаза β -Mn₃O₄, в котором присутствуют катионы Mn²⁺ и Mn³⁺.

В инертной среде, в отличие от воздуха, формируются фазы шпинели переменного состава Mn_{3-x}Ga_xO₄ (x=1÷2) во всем интервале температур прокаливания, что свидетельствует о важной роли присутствия кислорода в газовой фазе. Увеличение содержания марганца (Mn:Ga=2:1) приводит к тому, что в образцах, помимо шпинели, наблюдаются оксидные фазы α -Mn₂O₃ и β -Mn₃O₄. Напротив, в серии с наибольшим содержанием галлия (Mn:Ga=1:2) во всем интервале температур присутствует непрореагировавшая фаза β -Ga₂O₃. Образцы Mn:Ga=1.5:1.5, 1.7:1.3 при 1000-1200°C и Mn:Ga=1.3:1.7 при 1200°C являются рентгенооднотазными.

Выявлены сильно различающиеся параметры ячейки шпинельной фазы в низко (600°C) и высокотемпературных (800-1200°C) образцах

как на воздухе, так и в инертной среде. С помощью методов *in situ* XRD в токе аргона и ТГ с масс-спектроскопией показана двухступенчатая потеря кислорода. Высказано предположение о наличии катионных вакансий в низкотемпературных фазах $Mn_{3-x}Ga_xO_4$ ($600^\circ C$).

Различия в поведении Mn-Ga оксидных систем при прокаливании на воздухе и в инертной среде, по-видимому, связаны с изменением степени окисления катионов марганца вследствие протекающих окислительно-восстановительных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-23-00037).

1. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. // Издательство Академии наук СССР. 1952. 398с.
2. Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Кригер Т.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 2. С. 311-321.
3. Булавченко О.А. Структурные аспекты активации оксидных алюмокобальтовых и алюмомарганцевых катализаторов. // Дисс. к.х.н., Новосибирск. 2010. 143 с.
4. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель, С.Г. // Екатеринбург. УрО РАН. 2000. 397с.
5. Bulavchenko O.A., Afonassenko T.N., Tsyru'nikov P.G., Tsybulya S.V. // Applied Catalysis A-General. 2013. V. 459. P. 73-80.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С.А. Новикова¹, И.А. Стенина¹, Т.Л. Кулова², А.М. Скундин²,
А.Б. Ярославцев¹

¹ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991

²ИФХЭ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991

Идея создания первых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) была предложена не так давно – в 1970 году. Но масштабы их использования росли небывалыми темпами и продажи ЛИА уже достигли десятков миллиардов долларов, а их мировое производство исчисляется миллиардами единиц в год. Столь высокую популярность за сравнительно короткие сроки ЛИА получили благодаря своей высокой удельной энергоёмкости и надёжности [1]. Использование портативных и удобных аккумуляторов обеспечило широкое развитие средств современной мобильной связи, ноутбуков, цифровых фото- и видеокамер, беспроводного инструмента и других изделий «портативной и переносной электроники». Немаловажным является и желание человечества снизить экологическую нагрузку за счет замены традиционных процессов горения топлива на возобновляемые источники энергии, такие как солнце, ветер, приливы. Но действие всех этих источников является циклическим [2]. Для их надёжного и эффективного использования нужны системы аккумулирования энергии. Среди наиболее перспективных из них рассматриваются топливные элементы и литий-ионные аккумуляторы. Последние рассматриваются в частности и в качестве источников энергии для электромобилей, гибридных автомобилей, подводных лодок и ряда других средств передвижения. В то же время уже сейчас они активно используются во многих электронных устройствах и инструментах. Все это позволяет рассматривать их среди наиболее перспективных наукоемких продуктов [3]. В то же время перспективы их бурного прогресса ставятся под сомнение в связи с ограниченностью запасов лития и сравнительно низкой его концентрацией в большинстве месторождений. Поэтому для крупных стационарных установок более перспективны их натриевые аналоги, конструирование которых сейчас находится на начальных этапах.

Удельная энергоёмкость современных ЛИА достигает 240 Втч/кг. По этому показателю они заметно превосходят другие типы аккумуляторных устройств. Теоретическая ёмкость графита, используемого в качестве анодного материала составляет 372 мАч/г, а катодного матери-

ала – кобальтата лития – 274 мАч/г. В то же время в силу ряда причин, практически их емкость достигает не более 320 и 140 мАч/г соответственно [4]. Кроме того этим традиционным материалам присущ ряд серьезных недостатков. Поэтому весьма актуальна разработка новых материалов для ЛИА, обеспечивающих повышение мощности работы и скорости заряда и разряда аккумуляторов.

Данный доклад посвящен обзору современного состояния исследования новых электродных материалов (в первую очередь наноразмерных) для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Отличительной особенностью последних лет является активное использование наноматериалов [5]. Нанотехнологии уверенно входят в нашу жизнь, занимая ниши, в которых ранее безраздельно господствовали аморфные или кристаллические материалы, или генерируя создание новых изделий и технологий. Применение наноматериалов в ЛИА является весьма продуктивным. Скорость разряда и заряда электродов литий-ионных аккумуляторов во многом определяется скоростью одновременной диффузии ионов лития и электронов в твердой фазе. Диффузия в межзеренном пространстве обычно протекает существенно быстрее, чем в кристаллах. Поэтому для твердых электролитов с не очень высокой проводимостью, которые доминируют среди электродных материалов ЛИА и НИА, скорость протекания электрохимических процессов определяется размером частиц. Таким образом, чем мельче размер кристаллов электродных материалов, тем с большей скоростью можно разряжать и заряжать аккумулятор. В то же время и сама диффузия атомов и ионов в поверхностных слоях твердых тел также протекает значительно быстрее, чем в объеме образца [6].

Одной из актуальных задач является повышение удельной мощности аккумуляторов, что подразумевает возможность их быстрого разряда и заряда. Это подразумевает высокую скорость процессов интеркаляции и деинтеркаляции лития. В то же время из-за неравновесности режимов работы аккумулятора, ограниченной скорости диффузии ионов лития и электронов или наличия значимого сопротивления материалов, используемых при изготовлении аккумулятора, при высоких скоростях заряда и разряда его емкость используется далеко не полностью. Поэтому потери емкости при высоких скоростях циклирования желательно свести к минимуму. В силу вышерассмотренных причин это также становится возможным лишь в случае использования наноматериалов для изготовления катодов и анодов.

Следует отметить что, при циклировании часто возникают проблемы со стабильностью электродных материалов (чаще анодных) из-за

существенного изменения объема при интеркаляции и деинтеркаляции в них лития или натрия. Это является еще одной весьма важной причиной целесообразности использования наночастиц вместо объемных материалов. Наличие значительного числа границ раздела, пустот в упаковке частиц и разупорядоченность на их поверхности во многом понижает негативные эффекты, приводящие к разрушению электродов и потере их емкости. Более подробно особенности перечисленных процессов рассмотрены в докладе на примере конкретных катодных и анодных материалов.

Кроме того рассмотрены используемые для создания ЛИА и НИА электролиты. В настоящее время они в основном представлены растворами солей лития с объемным анионом в апротонных растворителях. В то же время в последние годы намечается тенденция к использованию полимерных и твердых электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-01388).

1. Захаров Г.С., Петров Е.П., Климина Л.Я. и др. // ЖСХ. 2002. Т. 72. № 4. С. 8-12.
2. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Успехи химии. 2015. Т.84. №8. С. 826-852.
3. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4–18.
4. М.Я. Блинкин, Л.А. Вайсберг, А.Ю. Гребенюк, С.А. Добролюбов, О.В. Евсеев, И.П. Каминский, О.И. Карасев, Л.Н. Карлин, Н.С. Касимов, М.П. Кирпичников, Л.М. Огородова, М.В. Патрушев, В.О. Попов, Н.В. Равин, А.В. Савкин, К.Г. Скрябин, А.В. Соколов, С.П. Филиппов, А.А. Чулок, А.Б. Ярославцев. *Долгосрочные приоритеты прикладной науки в России*. Изд-во Высшая школа экономики. Москва, 2013.
5. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdari V.V.R. // Chem. Rev. 2013. V.113. P. 5364-5457.
6. М. Хокава, К. Ноги, М. Наито, Т. Йокояма // Справочник по технологии наночастиц. Научный мир. Москва, 2013.
7. А.В. Yaroslavtsev // Inorg. Mater. 2012. V.48/ № 3. P. 1193-1209.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ – МАТРИЦЫ ДЛЯ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

С.А. Оглезнева¹

¹ *Научный центр порошкового материаловедения ПНИПУ,
Комсомольский пр., 29, г. Пермь, 614000, Россия*

Исследовано формирование структуры и свойства порошковых материалов системы «металл-углеродные фазы» для изготовления алмазного инструмента. Для изготовления образцов матрицы алмазного инструмента использовались механически легированные фосфором и графитом порошки железа и карбида титана с размерами частиц 3-5 мкм, а также никеля с размерами частиц 3-5 мкм и 50-80 нм, которые смешивали, прессовали в пресс-форме и спекали в атмосфере водорода. Структуру, фазовый состав и триботехнические характеристики изучали на образцах матриц из сталей, содержащих по 8 мас. % карбида титана, 6 - 18 % никеля, 0.2 ... 0.3 % углерода, остальное - железо. Для испытаний режущих свойств к каждому составу добавляли по 12.5 об. % синтетического алмазного порошка АС 65 зернистостью 400/315. После спекания в сталях сформировалась структура, состоящая из феррита (α -фаза), перлита и аустенита (γ -фаза), количество которого было прямо пропорционально содержанию никеля - от 3 до 95 об. %. Гомогенность распределения никеля в сталях при спекании, определяемая по коэффициенту вариации концентрации никеля, зависела от температуры спекания и концентрации никеля – чем выше была температура и чем больше было никеля в стали, тем однороднее формировался твердый раствор. При испытаниях на трение по абразиву γ - фаза (метастабильный аустенит) превращалась в α' – фазу (мартенсит деформации). Аналогичные явления были обнаружены при исследовании микротвердости, прочности и ударной вязкости. Объем фазовых превращений ($\Delta V_{\gamma-Fe}$) был максимален в сталях с содержанием никеля 12...15 % при КВК никеля 15...25 %. Максимум твердости, обусловленный превращением метастабильного аустенита в мартенсит при вдавлении индентора, установлен при тех же концентрациях никеля. Незначительный объем фазового превращения и пониженные значения твердости зафиксированы при содержании никеля 6...9 % и 18 %. В первом случае обсуждаемое явление обусловлено низким содержанием аустенита в исходной структуре, а во втором – более высокой стабильностью аустенита. Стабилизации аустенита способствует также повышение температуры спекания.

Так, объем фазовых превращений ($\Delta V_{\gamma\text{-Fe}}$) в стали с 12 %Ni составил 10 %, а в стали с 15 % Ni – 20 % (при температуре спекания 950 °С). Увеличение объема $\gamma\text{-}\alpha'$ – превращений в стали, содержащей 15 % никеля может быть связано с формированием наибольшего количества метастабильного аустенита в исходной структуре. Производственные испытания алмазного инструмента на основе разработанной связки при резке мраморов различной твердости показали удельный расход алмазов в 3 раза меньше существующей нормы. Улучшение свойств обусловлено расходом части энергии разрушения на деформационное превращение остаточного аустенита в мартенсит при нагружении. Кроме того, алмазный инструмент с разработанной связкой может быть применен для резки и шлифовки горных пород различной твердости (от мраморов до гранитов), поскольку режущие свойства оказались связаны с объемом фазовых превращений, зависящих от нагрузки. При введении в связку нанодисперсного никеля в процессе спекания формировалась структура аустенитно-мартенситного типа, при трении которой объем фазового превращения был незначителен. Износостойкость такого инструмента во времени снижалась, в отличие от материала со структурой метастабильного аустенита.

Спекание композиционных материалов в интервале температур $\alpha - \gamma$ -превращений способствовало появлению микронапряжений, которые были достаточны для реализации превращения графита, содержащегося в порошке железа, в металлофуллерит. Исследования влияния концентрации никеля в количестве 5...20 % на кинетику синтеза металлофуллеритов показали, что наиболее активно синтез идет в системах, содержащих 5...10 % никеля, спеченных при 850 °С, 5 ч. При концентрации никеля 20 и более % формируется стабильная аустенитная структура, не способная к организации внутренних напряжений, достаточных для фазового превращения графит-фуллерен. Для выяснения роли металлофуллерита на триботехнические характеристики композиционных материалов, были проведены испытания на трение по закаленной стали по методу Огоши. В композициях, содержащих металлофуллериты, коэффициент трения был в 2 раза меньше, а интенсивность износа - в 3 раза меньше.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-48-590224).

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е.М. Подгорбунских, Н.В. Булина, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

Производство биотоплива второго поколения заключается в предварительной подготовке растительного сырья, последующем ферментативном переводе полимеров в низкомолекулярные сахара и процессе сбраживания [1]. Механическая активация приводит к повышению реакционной способности полимеров растительного сырья за счет изменения степени кристалличности целлюлозы, увеличения площади поверхности, доступной для сорбции ферментов, и общего разупорядочения супрамолекулярной структуры [2, 3].

Целью данной работы являлось изучение процессов, протекающих при механической активации целлюлозосодержащего сырья и приводящих к получению реакционноспособного продукта для последующей ферментативной переработки в низкомолекулярные углеводы.

В качестве объектов для изучения закономерностей связанных с механическим воздействием на полимеры растительного сырья были выбраны α -целлюлоза (модельный объект) и солома пшеницы (реальный объект). Механическая активация проводили в активаторе планетарно-центрального типа АГО -2 при 20 г.

Одним из основных параметров, определяющих реакционную способность твердого субстрата, является степень кристалличности целлюлозы. Влияние механической активации на кристаллическую структуру целлюлозы изучалось при помощи рентгеновской дифракции. Сравнение рентгенограмм позволяет заключить, что в результате механической активации наблюдается значительная аморфизация кристаллитов целлюлозы.

На рисунке 1 представлена зависимость степе-

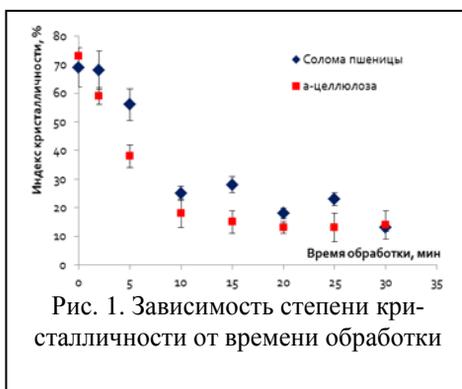
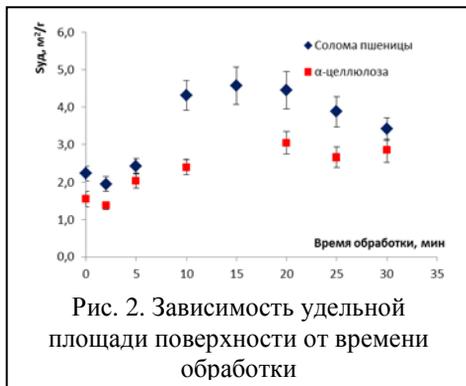


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности от времени обработки

ни кристалличности от времени активации, рассчитанная по эмпирической формуле Сегала [4]. Видно, что в начальный период времени, примерно 10 минут, кристалличность снижается пропорционально подведенной к веществу энергии. Дальнейшая механическая обработка практически не снижает степень кристалличности. Эти эффекты наблюдаются как для чистой α -целлюлозы, так и для реального объекта – соломы пшеницы. Данный эффект вносит вклад в увеличение реакционной способности субстрата при проведении ферментативного гидролиза.



Одновременно с аморфизацией целлюлозы происходит увеличение удельной площади поверхности материала (рис. 2). Для α -целлюлозы, основные изменения происходят за первые 10-15 минут активации, дальнейшая обработка не приводит к существенному изменению площади поверхности. Для соломы пшеницы закономерность схожая, но спустя 20 минут

площадь поверхности незначительно снижается, что говорит об образовании агрегатов частиц. В случае чистой целлюлозы образования агрегатов не происходит из-за отсутствия лигнина, который бы мог их склеивать. Увеличение удельной площади поверхности закономерно приводит к снижению среднего размера частиц материала. Возрастание площади поверхности и снижение размера частиц приводит к увеличению начальной скорости ферментативного гидролиза.

Влияние описанных изменений, оказывающих воздействие на скорость ферментативной реакции, проверяли на линейном участке кинетической кривой. В случае α -целлюлозы выход сахаров линейно зависит от времени активации, т.е. от последовательного изменения основных характеристик материала, таких как степень кристалличности, размер частиц, площадь поверхности и разупорядочение структуры лигноцеллюлозы. Увеличение концентрации фермента приводит к увеличению выхода гидролиза, при условии достаточного разупорядочения кристаллических участков целлюлозы.

Для соломы пшеницы выход сахаров имеет более сложную зависимость от механической активации. После 20 минут механической ак-

тивации выход низкомолекулярных углеводов практически не меняется, происходит насыщение доступной площади поверхности субстрата ферментом. Увеличение выхода глюкозы будет происходить до тех пор, пока не будет достигнут предел разупорядочения структуры и аморфизации целлюлозы (25-30 минут активации).

Таким образом, механическая активация приводит к увеличению реакционной способности субстрата при реакции ферментативного гидролиза, причем реакционная способность чистой целлюлозы увеличивается пропорционально затраченной энергии на предварительную обработку. В то время как для лигноцеллюлозного сырья целесообразно подбирать оптимальные (выгодные) условия активации, при которых достигается предел измельчения и аморфизации материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200).

1. Shields S., Woopathy R. // Int. Biodeterior. Biodegrad. 2011. V. 65. P. 142-146.
2. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия целлюлозных материалов. М.: МГУ, 1995.
3. Yuan L., Chen Z., Zhu Y., Liu X., Liao H., Chen D. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2012. V. 167. P. 39-51.
4. Segal L., Creely J.J., Martin A.E.Jr., Conrad C.M. // Tex. Res. J. 1959. V. 29. №. 10. P. 786.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ИТТРИЯ НА ТЕРМОДИНАМИКУ ЛАБИЛЬНОГО КИСЛОРОДА В СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТАХ ПРАЗЕОДИМА БАРИЯ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Б.В. Политов^{1,2}, А.Ю. Сунцов², М.В. Патракеев²,
И.А.Леонидов², В.Л. Кожевников²

¹ УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

² ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита в настоящий момент интенсивно изучаются, благодаря наличию у них целого спектра уникальных свойств. Перовскитоподобные кобальтиты $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (Ln – лантаноид), отличительными особенностями которых являются чередование слоев $\text{LnO}_{1-\delta}$ - CoO_4 - BaO вдоль кристаллографической оси c и широкая область гомогенности по кислороду, представляют интерес для применения в качестве катодов различных электрохимических устройств а также материалов для мембран по получению чистого кислорода из воздуха. Поэтому, целью данной работы является изучение влияния замещения иттрием празеодима в матричном оксиде $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ на термодинамические аспекты кислородного обмена с газовой фазой.

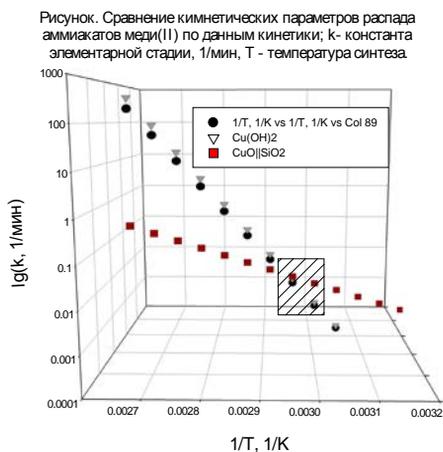
В рамках поставленных задач, получены значения равновесного содержания кислорода в сложных оксидах $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0.1, 0.5$) как функции от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе, рассчитаны зависимости химического потенциала и парциальных мольных энтальпии и энтропии кислорода от δ . Для теоретического описания кислородной нестехиометрии использовали квазихимический подход, в котором двойной перовскит рассматривался как идеальный раствор ионов и дефектов в соответствующих кристаллографических позициях. В рамках данного подхода рассчитаны температурные и концентрационные зависимости химического потенциала, а также парциальные мольные энтальпии и энтропии кислорода, точно описывающие результаты эксперимента.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА МЕДИ(II) НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА МЕТОДОМ ВОЗНИКАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

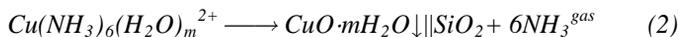
Е.В. Поляков, Р.Р. Цуканов, Н.А. Хлебников, Л.Ю. Булдакова

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

Оксид меди(II) относится к полупроводниковым материалам с выраженными фотокаталитическими свойствами в области ультрафиолетового диапазона спектра. Допирование позволяет сдвинуть область каталитической активности таких материалов в длинноволновую область. Помимо изменения химического состава катализаторов улучшение их эффективности возможно за счёт оптимизации размера и соотношения поверхности и объёма частиц материала. Одним из способов достижения оптимальных соотношений размеров является применение техники формирования плёнок методом возникающих реагентов из «гомогенных растворов» [1].



Осаждение слоёв катализатора на оптически прозрачный материал (кварц) даёт дополнительное преимущество в применении фотокаталитического разложения облученного субстрата «через стенку».



В докладе приводятся данные расчёта термодинамических условий образования оксида меди (II) из аммиачного раствора согласно уравнениям двух конкурирующих реакций (1) и (2), выполненные по программе HSC8.0. Проведено сравнение области образования фазы гидроксида меди в объёме раствора с данными исследования кинетики распада аммиачных комплексов меди(II), образованием гидроксида ме-

ди в растворе и слоёв оксида меди на поверхности стенки реакционного сосуда из стекла ($CuO \cdot nH_2O // SiO_2$) в зависимости от температуры и состава раствора. Обработка экспериментальных данных в рамках простых кинетических моделей гомогенной реакции «распад» или «образование» фазы по реакции первого порядка по металлу оказалась адекватной экспериментальным данным и дала область кинетически оптимальных значений абсолютных коэффициентов скорости (заштрихованная зона, см. рисунок).

Показано, что области технологически приемлемых значений параметров синтеза слоёв оксида меди и оптимальных значениями коэффициента скорости не совпадает в силу того, что формирование слоёв оксида меди на стекле становится скоростью-определяющей стадией при низких температурах, где абсолютные скорости роста не велики.

Исследованием морфологии слоёв оксида меди на стекле установлено, что рост фазы здесь происходит из активных центров на гранях первичных кристаллитов. В результате этого слой катализатора представляет собой мозаичную структуру, в которой чередуются островки фазы оксида и оптические «окна» свободной поверхности стекла (кварца). Установлена эмпирическая зависимость удельной величиной коэффициента скорости фотоокисления гидрохинона оксидом меди в виде слоёв на SiO_2 , отнесённой к единице поверхности и массы катализатора, от массы катализатора.

Установлена оптическая ширина (E) запрещённой зоны слоёв оксида меди $CuO \cdot nH_2O // SiO_2$, $E = 1.50$ эВ, и показано, что для микронных слоёв $CuO \cdot nH_2O$ удельная величина коэффициента скорости фотоокисления гидрохинона УФ-светом на порядок выше, чем для осадков того же фазового и химического состава, что делает плёночную форму фотокатализатора с ячеистой морфологией более предпочтительной в технологиях фотокатализа и фоторазложения воды.

Авторы благодарят за поддержку УрО РАН, проект №.15-6-3-2.

1. Mokrushin, S.G., Kitaev, G.A. Laminar systems. XXIII. Kinetics of formation of hydroxide films on the surface of copper ammoniate solutions /Kolloidnyi Zhurnal, 19, 93-99. 1957.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ $YFeO_3$ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПРОДУКТОВ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

В.И. Попков, А.К. Василевская

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

В настоящее время повышенный интерес в области нанотехнологий связан с разработкой новых методов получения материалов в наноструктурированном состоянии и исследовании особенностей их формирования. Значительные сложности в этой области связаны с получением сложноокисных веществ, таких как ортоферриты редкоземельных элементов и в частности ортоферрита иттрия – $YFeO_3$. Интерес к материалам на основе наноструктурированных ортоферритов связан с наличием у них ряда практически важных свойств – электрических, магнитных, термоэлектрических, каталитических и других. В данной работе исследованы особенности формирования нанокристаллов $YFeO_3$ при обработке продуктов глицин-нитратного горения и установлен характер протекающих при этом физико-химических превращений.

Исходная композиция была получена методом глицин-нитратного горения при соотношении мольных долей глицина и нитратов равном 1.4. Полученный таким образом рентгеноаморфный предшественник затем термически обрабатывался при температуре $750^\circ C$ в течение 1 – 120 мин. Исходная композиция и продукты термообработки исследовались комплексом физико-химических методов, включающих рентгеновскую дифрактометрию, просвечивающую электронную микроскопию, энергодисперсионный микроанализ, мессбауэровская спектроскопия и др.

В результате было установлено формирование нанокристаллического ортоферрита иттрия в аморфной, гексагональной и ромбической модификациях. Показано, что образование стабильной ромбического $YFeO_3$ происходит через последовательность фазовых превращений и процессы перекристаллизации аморфной и гексагональных модификаций ортоферрита. На основании полученных результатов предложена схема процесса формирования нанокристаллитов $YFeO_3$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-13-10252.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И КРИСТАЛЛОВ TiO C ВАКАНСИЯМИ

И.С. Попов, А.Н. Еняшин

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

Структурные вакансии и их концентрация оказывают влияние на устойчивость, электронные, механические, магнитные и другие свойства веществ. Кристаллической структуре монооксида титана (TiO) характерно наличие вакансий по подрешеткам Ti и O. В данной работе в рамках метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) нами исследовалось влияние вакансий и их концентрации в монооксиде титана на его термодинамическую и структурную устойчивость, а также электронные свойства.

В качестве моделей исследования были выбраны кристалл TiO, кубические и сферические наночастицы TiO первоначально стехиометрического состава размерами до нескольких сотен атомов. В этих частицах создавались вакансии по подрешетке Ti, O или одновременно по обеим подрешеткам в концентрации приблизительно 10 и 20%. В ряде случаев рассматривались и другие концентрации вакансий. Вакансии располагались в кристаллах случайным образом.

Оптимизированный период кристаллической решетки идеального кристалла составил 448.3 пм. С ростом концентрации вакансий значение периода уменьшается. Наночастицы с вакансиями и без них, а также кристаллы с вакансиями после оптимизации геометрии демонстрируют распределение в значениях длин связей, однако тип вакансий и их концентрация не оказывают существенного влияния на тип распределения. Для случая наночастиц небольших конечных размеров наблюдается существенное сжатие по сравнению с их первоначальной идеальной геометрией. Причем, атомы Ti втягиваются в частицу сильнее, чем атомы O.

Диаграмма полной и парциальной плотностей состояний (ПС) идеального кристалла TiO приведена на рисунке 1а. Наблюдается металлоподобный характер распределения ПС. Уровень Ферми располагается на плече пика, образованного Ti3d состояниями. Заполненные уровни с энергиями ниже -5 эВ образованы преимущественно O2p состояниями. Введение вакансий в кристалл в подрешетки Ti и O с сохранением стехиометрии приводит к изменению величины плотности состояний на уровне Ферми – последний оказывается в минимуме ПС (рис. 1б). Диаграммы плотностей состояний кубических и сферических

частиц разных размеров с вакансиями и без них схожи с диаграммами ПС кристалла с вакансиями. Введение вакансий в частицы приводит к размытию и в некоторых случаях понижению ПС на уровне Ферми.

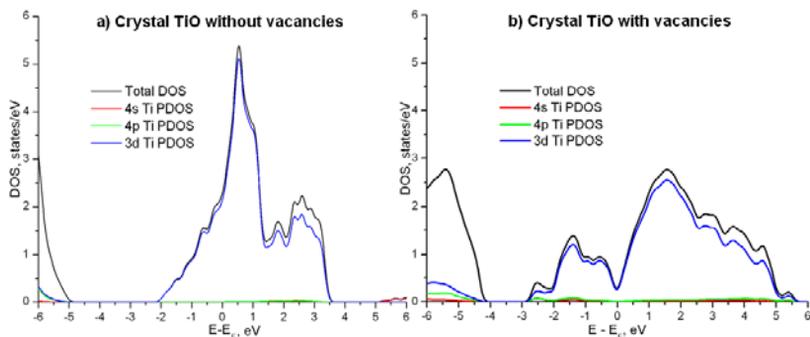


Рис. 1 Диаграммы полных и парциальных плотностей состояний (а) кристалла TiO без вакансий и (б) кристалла с 10% вакансий по обеим подрешеткам (в качестве суперячейки использовался фрагмент $3 \times 3 \times 3$ элементарных ячеек, химический состав $\text{Ti}_{97}\blacksquare_{11}\text{O}_{97}\square_{11}$)

После оптимизации геометрии была проведена сравнительная оценка устойчивости фазы TiO с вакансиями в зависимости от размера частиц и концентрации вакансий. С этой целью использовалась энергия модельной реакции их образования из идеального кристалла TiO (в качестве идеального нами принят кристалл, не имеющий вакансий) и молекул O_2 , приведенная на сумму атомов Ti и O (E/N). Результаты представлены на рисунке 2а. Нулевому значению энергии соответствует энергия идеального кристалла. С ростом размера наночастицы без вакансий ее удельная энергия образования падает и для размеров 500-600 атомов становится равной, а затем и более низкой, чем энергия идеального кристалла.

Наночастицы с вакансиями по подрешетке Ti имеют более низкие значения E/N , чем наночастицы без вакансий, причём увеличение концентрации вакансий коррелирует с более низкими E/N . В противоположность этому, появление вакансий в подрешетке O энергетически менее выгодно. Наночастицы с 10 и 20% вакансий сразу по обеим подрешеткам энергетически менее выгодны, чем идеальный кристалл без вакансий, но с ростом размера частиц их удельная энергия образования приближается к энергии кристалла. При этом E/N кристалла с концен-

трацией 10% вакансий по обеим подрешеткам Ti и O меньше E/N идеального кристалла.

Был проведен анализ влияния концентрации вакансий по обеим подрешеткам на энергию образования стехиометрической частицы и кристалла. В качестве моделей были выбраны кубическая наночастица из 216 атомов и суперячейка кристалла из 216 атомов. Результаты анализа приведены на рисунке 2b. В случае наночастицы функция E/N от концентрации вакансий демонстрирует минимум, соответствующий равновесной концентрации вакансий приблизительно 6%. В минимуме удельная энергия, меньше, чем энергия образования наночастицы без вакансий, но больше, чем энергия идеального кристалла.

Введение вакансий в кристалл сразу по обеим подрешеткам во всем рассматриваемом диапазоне концентраций (до 25%) делает его более устойчивым, чем идеальный кристалл без вакансий. Минимум функции E/N приходится на значение концентрации вакансий около 7%. Это значение меньше полученной экспериментально концентрации вакансий порядка 15% в TiO стехиометрического состава [1].

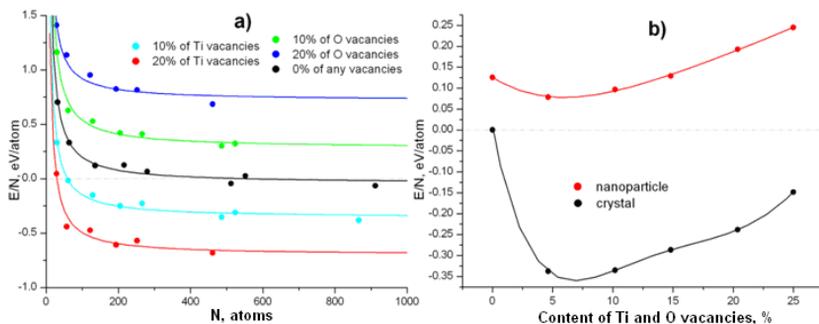


Рис. 2. Зависимость удельной энергии образования (E/N) кубических и сферических наночастиц с различной концентрацией и типом вакансий (а). E/N кубической наночастицы TiO $3 \times 3 \times 3$ и кристалла от концентрации вакансий, введенных в обе подрешетки (б)

Авторы благодарны д.ф.-м.н. Ремпелью А.А. за постановку задачи исследования и обсуждение результатов. Работа выполнена в ИХТТ УрО РАН при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-23-00025).

1. S. Anderson, B. Collen, U. Kuylensstierna, and A. Mageli, Acta Chem. Scand. 11, 1641 (1957).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА HfGeO_4 , СИНТЕЗИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

В.Э. Прокип¹, В.Р. Шаяпов², Н.И. Бакланова¹

¹*ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128*

²*ИНХ СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

Высокий интерес к использованию германата гафния в различных областях науки и техники обусловлен рядом свойств. Благодаря своей слоистой структуре, подобной минералу шеелит CaWO_4 , высокой термической стабильности (по крайней мере, до температуры 1800°C) и окислительной устойчивости германат гафния может быть использован в качестве высокопрочного и жаростойкого конструкционного керамического материала. Кроме того, под воздействием рентгеновского излучения германат гафния обладает свойством эмиссии в видимой области спектра, что делает его потенциальным материалом для использования в сцинтилляторах. В настоящее время, система двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ остается малоизученной, в частности, не установлены оптимальные методы и условия получения однофазного германата гафния, а также отсутствует взаимосвязь между условиями синтеза/фазовым/элементным составом и функциональными свойствами в массивном состоянии.

Цель данной работы заключалась в разработке методов синтеза и установление взаимосвязи между условиями синтеза, фазовым, элементным составом и люминесцентными свойствами германата гафния.

Для синтеза соединений системы $\text{HfO}_2\text{-GeO}_2$ были использованы три основных подхода: (i) метод прямого взаимодействия оксидов при высокой температуре; (ii) метод соосаждения гидратированных форм оксидов из совместных водных растворов солей и последующей термообработки; (iii) термообработка смесей оксидов, подвергшихся предварительной механохимической активации.

Комплексом физико-химических методов было показано, что синтез германата гафния прямым взаимодействием оксидов может быть осуществлен только при температурах, превышающих температуру плавления оксида германия (1115°C). С заметной скоростью реакция протекает при температурах выше 1300°C и сопровождается испарением оксида германия, что приводит к нарушению состава реакционной смеси и к конечному выходу продукта, не превышающий 96%. Использование предварительной механической активации смесей позволяет снизить температуру начала взаимодействия на $200\text{-}300^\circ\text{C}$ и значительно

но повысить скорость образования и выход продуктов. Разработанный метод соосаждения и последующей термообработки позволил получить однофазный германат гафния при температурах 850-900°C. Кроме того, на стадии золь данный способ позволяет наносить тонкие пленки на подложки сложной геометрической формы (например, на SiC волокна) в целях улучшения механических характеристик конструкционных материалов. Так же первичные данные показали, что люминесцентные свойства проявляются сильнее на продуктах, полученных методом прямого взаимодействия оксидов, в то время как на германатах, полученных методом золь-гель, это свойство практически не проявляется. Это, скорее всего, обусловлено нарушением стехиометрического состава (дефицита германия) в первом случае.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00720)

ОБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕАВТОНОМНОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ $Zn_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$: РОЛЬ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

М.В. Ротермель, Т.И. Красненко, Т.А. Онуфриева, С.А. Петрова*,
Е.В. Заболоцкая, Р.Ф. Самигуллина, А.Ю. Сунцов, С.Г. Титова*

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990
**ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена 101, г. Екатеринбург, 620016*

Приводится классификация неавтономных фаз, образующихся на поверхности соединений, в неорганических эвтектических системах, при нахождении вещества в неавтономном состоянии при пространственных ограничениях, в композитных системах при гетерогенном допировании [1 – 4]. На основе анализа экспериментальных данных в настоящей работе выявлено образование неавтономной фазы в системе $Zn_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ в широких концентрационных и температурных областях. Проведено исследование структуры, спектроскопических, кристаллохимических, микроскопических свойств. Показано, что в области существования неавтономной фаз коэффициент объёмного термического расширения матричной фазы близок к нулевому. Установлено, что наличие неавтономной фазы коррелирует со значительными сдвиговыми деформациями, связанными с изменением угла моноклинности кристаллической решетки матричной фазы, что является причиной

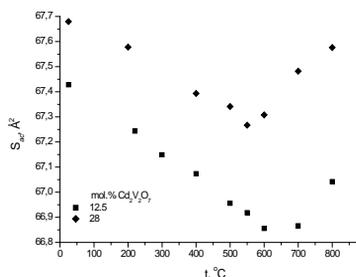


Рис. 1. Изменение площади
поверхности моноклинности
 β - $Zn_{2-2x}Cd_{2x}V_2O_7$ в зависимости от
температуры

отрицательного термического изменения площади плоскости моноклинности (рис. 1). В отсутствие сдвиговых деформаций неавтономная фаза исчезает. Совокупность полученных данных позволяет предположить, что неавтономная фаза генерируется основной кристаллической фазой в области термических и химических сдвиговых деформаций. Для составов твёрдый раствор $Zn_{2-2x}Cd_{2x}V_2O_7 +$ неавтономная фаза методом ЭП были получены спектры СТС, характерные для четырёхвалентного

состояния ионов ванадия. На основании анализа изменения длин связей в координационных полиэдрах предположено, что в области

сосуществования неавтономной и основной фаз связь апикальный кислород-цинк увеличена. Вероятно, что в поверхностном слое эти ионы кислорода еще более удалены, что, в свою очередь, приводит к локализации электронной плотности на ионах ванадия и изменению его эффективного заряда. Вследствие того, что спектр СТС проявляется только при незначительном содержании V^{4+} , не превышающем 1 – 2%, полагаем, что ионы четырёхзарядного ванадия локализованы на поверхности зёрен и характеризуют неавтономную фазу. В работе установлено, что при фазовом переходе для образцов с наличием неавтономной фазы с размером зерен 3 – 7 мкм наблюдается эффект потери массы за счёт выброса вещества из открытого тигля и диспергирование образца при охлаждении (рис. 2). Процедура трехразового циклического нагрева – охлаждения на монокристалле

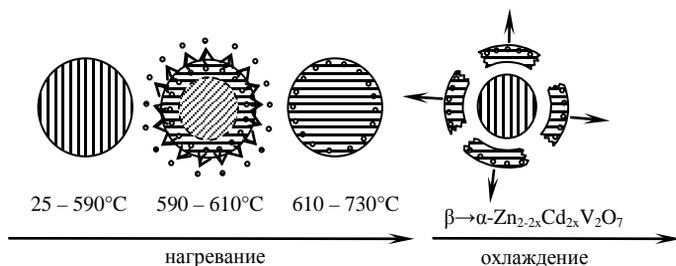


Рис. 2. Модель макроструктурных преобразований кристаллитов $\beta\text{-Zn}_{1.95}\text{Cd}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_7$ в процессе фазового перехода

размером порядка 1 см со скоростью 2 °/мин привело к его разрушению и превращению в порошок. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен высвобождением упругой энергии деформации матричной фазы, когерентно связанной с поверхностной неавтономной, в момент фазового перехода. Установлено, что в образцах с размером частиц менее 100 нм неавтономная фаза не образуется, что может быть обусловлено значительной величиной энергии поверхностного натяжения, препятствующего ее образованию.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 15-03-00901-а).

1. Таусон В.Л. // Докл. РАН. 2009. Т. 425. № 5. С. 668 – 673.
2. Thomas J.E., Skinner W.M., Smart R.St.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. No 5. P. 831-843.
3. Гусаров В.В. // Дисс. на соискание степени доктора хим. наук. 1996.
4. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307 – 329.

ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{V}_5\text{Nb}_{3-3x}\text{Fe}_{3x}\text{O}_{15-6}$

Л.В. Рычкова¹, Н. А. Жук¹, Н. В. Чежина², В. П. Лютоев³, Б. А. Макеев³,
С. С. Шевчук³, А.Н. Низовцев⁴

¹Сыктывкарский государственный университет имени Питирима
Сорокина, Октябрьский проспект 55, Сыктывкар, 167001

²Санкт-Петербургский государственный университет
Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504,

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Первомайская 54,
Сыктывкар, 167000

⁴Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Коммунистическая 28,
Сыктывкар, 167000

В работе проведено магнетохимическое исследование электронного состояния и обменных взаимодействий между атомами железа в твердых растворах $\text{V}_5\text{Nb}_{3-3x}\text{Fe}_{3x}\text{O}_{15-6}$, полученных путем гетеровалентного замещения ниобия атомами железа (III).

Железосодержащие твердые растворы получены в узком концентрационном интервале при $x \leq 0,06$. Фазовый состав исследуемых препаратов контролировали методами электронной сканирующей микроскопии (энергодисперсионный спектрометр фирмы Link) и рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение), параметры элементарной ячейки твердых растворов рассчитаны с использованием пакета программ CSD.

На основании измерений магнитной восприимчивости твердых растворов рассчитаны парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости $[\chi^{\text{para}}(\text{Fe})]$ и значения эффективных магнитных моментов $[\mu_{\text{эф}}(\text{Fe})]$ атомов железа для различных концентраций растворов.

С целью моделирования состава твердых растворов в зависимости от содержания атомов парамагнетика выполнен теоретический расчет магнитной восприимчивости и сопоставление полученных значений с экспериментальными.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАТРИЙ-ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $\text{Na}_9R(\text{ЭO}_4)_6$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$)

А.А. Савина¹, В.А. Морозов², Д.А. Белов², З.А. Солодовникова³,
Е.Г. Хайкина^{1,4}, Б.И. Лазоряк²

¹БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991

³ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, 3,
Новосибирск, 630090

⁴БГУ, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000

Двойные молибдаты и вольфраматы одно- и трехвалентных элементов отличаются большими возможностями варьирования состава, строения и свойств, что делает их ценным источником различных функциональных материалов. До последнего времени среди таких соединений одними из наименее изученных оставались фазы состава $M_9R(\text{ЭO}_4)_6$, выявленные ранее в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{In}, \text{Sc}$) и $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$. Согласно [1], $\text{Na}_9R(\text{ЭO}_4)_6$ ($R = \text{In}, \text{Sc}$, $\text{Э} = \text{Mo}$; $R = \text{Sc}$, $\text{Э} = \text{W}$) изоструктурны между собой и кристаллизуются в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}$, $Z = 2$). Нами данная группа соединений существенно расширена за счет синтеза изоформульных двойных молибдатов натрия с железом, хромом, галлием и алюминием.

Структура $\text{Na}_9\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6$ (пр. гр. $R\bar{3}$, $Z = 6$, $a = 14.8264(2)$, $c = 19.2402(3)$ Å, $R = 0.0132$) определена рентгеноструктурным анализом одного из кристаллов, полученных спонтанной кристаллизацией из собственного расплава [2]. Уточнение строения $\text{Na}_9R(\text{ЭO}_4)_6$ ($R = \text{In}, \text{Sc}$, $\text{Э} = \text{Mo}$; $R = \text{Sc}$, $\text{Э} = \text{W}$) методом Ритвельда подтвердило изоструктурность этих фаз железосодержащему аналогу. Правильность выбора centrosymmetric пространственной группы для указанных молибдатов подкреплена исследованием их образцов с помощью метода генерации второй оптической гармоники.

Появление ряда сверхструктурных рефлексов малой интенсивности на рентгенограмме $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ указывало на некоторые структурные искажения, приводящие к понижению симметрии, что нашло подтверждение с помощью метода электронной дифракции. Изображения ЭД (рис. 1) могут быть полностью проиндексированы в пр. гр. $C2/c$. На основании данных ЭД структура $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ решена методом Ритвельда в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 15.4095(3)$, $b = 14.6435(2)$,

$c = 10.6256(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93.985(1)^\circ$, $V = 2391.9(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. При этом в качестве исходных

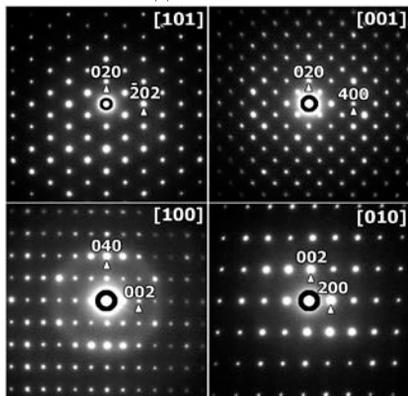


Рис. 1. Изображения электронной дифракции для $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$.

параметров использовали координаты атомов структуры $\text{Na}_9\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6$ (матрица трансформации из ее ромбоэдрической субъячейки в моноклинную: $T = -2/3, -1/3, 2/3; 0, 1, 0; -2/3, -1/3, -1/3$).

В структурах изученных соединений все катионы упорядочены, атомы Mo (W) координированы тетраэдрически, катионы R^{3+} – октаэдрически. Атомы Na1 и Na2 (Na1, Na2 и Na3 для $R = \text{Al}$) имеют весьма искаженную октаэдрическую координацию; Na3 (в случае $R =$

Al – Na4 и Na5) координированы пятью атомами кислорода (координационный полиэдр – квадратная пирамида или тригональная бипирамида). Основу структур $\text{Na}_9R(\text{EO}_4)_6$ составляют полиэдрические кластеры, образованные центральным RO_6 -октаэдром и присоединенными к нему ребрами тремя Na_1O_6 -октаэдрами (для $R = \text{Al}$ – одним Na_1O_6 -октаэдром и двумя Na_2O_6 -октаэдрами). Такие кластеры объединяются между собой через общие вершины с мостиковыми $\text{MoO}_4(\text{WO}_4)$ -тетраэдрами в трехмерный каркас. В пустотах каркаса размещаются атомы Na2 и Na3 (в случае $R = \text{Al}$ – Na3, Na4 и Na5). В качестве примера на рис. 2. приведены проекция структуры и строение полиэдрического кластера для $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$.

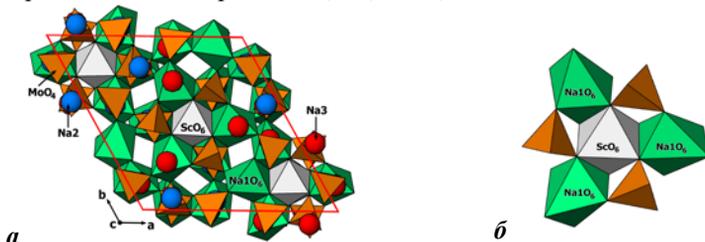


Рис. 2. Проекция структуры $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$ на плоскость (001) (а) и полиэдрический кластер в структуре $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$ (б).

Структуры рассматриваемых фаз близки к строению тройных молибдатов $K_{3+x}Li_{1-x}A_4(MoO_4)_6$ ($A = Co, Mn, Mg$) [3] и $K_3NaA_4(MoO_4)_6$ ($A = Co, Ni, Mg$) [4], которые, в свою очередь, родственны структуре натрия ионного проводника $\Pi-Na_3Fe_2(AsO_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 12$) [5]. Это позволяет ожидать проявления у соединений $Na_9R(\bar{O}O_4)_6$ повышенной ионной проводимости. Кристаллохимический анализ показывает, что транспорт ионов натрия в данных структурах предположительно идет через позиции Na2 и Na3 с вовлечением пустых октаэдров между трансляционно идентичными по оси c RO_6 -октаэдрами [2].

Результаты изучения электрофизических свойств этих соединений подтвердили, что они действительно обладают достаточно высокой проводимостью по катионам Na^+ , величина которой достигает значений $10^{-3}-10^{-2}$ См/см, что превышает проводимость $\Pi-Na_3Fe_2(AsO_4)_3$ и близко соответствующим характеристикам соединений типа NASICON.

Таким образом, двойные молибдаты и вольфраматы семейства $Na_9R(\bar{O}O_4)_6$ могут рассматриваться как перспективные объекты для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. С.Ю. Стефановичу (МГУ) за исследование синтезированных соединений методом ГВГ, а также д.х.н. С.Ф. Солодовникову (ИНХ СО РАН) за обсуждение кристаллохимических деталей работы и ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 16-03-00510, 16-03-00164, 14-03-00298).

1. Великодный Ю.А. Дис. канд. хим. наук. М. 1975. 121 с.
2. Savina A.A., Solodovnikov S.F., Basovich O.M. et al. // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 205. P. 149–153.
3. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. и др. // Докл. РАН. 2007. Т. 416. № 1. С. 60–65.
4. Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Гудкова И.А., Золотова Е.С. // Матер. Всерос. научн. конф. с междунар. участием «Байкальский материаловедческий форум». 9–13 июля 2012 г., Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. Ч. 2. С. 143–144.
5. d'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E. // Solid State Ionics. 1986. V. 18/19, №. 1. P. 502–506.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С МОНОХЛОРИДАМИ ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

К одной из самых трудных задач технологии получения конструкционных материалов ядерной энергетики относится разделение циркония и гафния. Выявление отличий в поведении их соединений в различных системах может существенно облегчить целенаправленный поиск методов разделения и очистки рассматриваемых элементов – близнецов.

Ранее [1–3] было установлено существование во всех бинарных системах $MCl_4 - MeCl$ ($M = Zr, Hf$ и $Me = Cs \div Li, Ag$) конгруэнтно плавящихся хлорокомплексов типа Me_2MCl_6 и почти во всех (кроме системы $ZrCl_4 - LiCl$) – соединений типа MeM_2Cl_6 . Для решения вопроса о том, имеются ли монохлориды других металлов (кроме $LiCl$), результаты взаимодействия с которыми тетрахлоридов циркония и гафния качественно различаются, нами с помощью современного структуроучувствительного метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследован вещественный состав плавлен $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с $InCl$ и $TlCl$.

В работе использовали хлориды высокой степени чистоты. Хлориды металлов, взятые в требуемых соотношениях и помещенные в эвакуированные и запаянные кварцевые ампулы, сначала быстро проплавляли в пламени горелки. Затем ампулы прогревали в электропечи в течение 7–10 ч при 230–350 °С с последующим медленным охлаждением их до комнатной температуры. Реакционноспособные образцы после проведения различных воздействий исследовали под микроскопом марки “Leica DMLM” (объективы $\times 50$, $\times 100$) спектрометра “U1000 Renishaw” (Ar^+ -лазер с $\lambda=514,5$ нм, мощность до 25 мВт) непосредственно через стенки запаянных кварцевых ампул или стеклянных микрокувет.

Подтверждено наличие в рассматриваемых бинарных системах комплексных соединений типа Me_2MCl_6 с $M = Zr, Hf$ и $Me = In, Tl$. Их фиксировали по линиям $\nu_1(A_{1g}) = 333-335$ и $340-341$ cm^{-1} , $\nu_5(F_{2g}) = 149-155$ и $154-160$ cm^{-1} октаэдрических группировок $[ZrCl_6]^{2-}$ и $[HfCl_6]^{2-}$, соответственно, входящих в состав комплексов. Полоса ν_2

(E_g) обеих группировок имеет очень низкую интенсивность и в спектрах практически не проявляется.

В системах с тетрахлоридом гафния кроме того обнаружено существование новых, термически менее прочных по сравнению с Me_2MCl_6 , хлорокомплексов состава $MeHf_2Cl_9$, содержащих анионы $[Hf_2Cl_9]^-$ симметрии D_{3h} . Они имеют КРС-активные колебательные частоты вблизи 370, 309, 256, 153, 125 и 110 cm^{-1} для $InHf_2Cl_9$ и 371, 309, 257, 154, 126 и 111 cm^{-1} для $TiHf_2Cl_9$. В анионах типа $[M_2Cl_9]^-$ октаэдрические координационные группы MCl_6 сочленены попарно через общую грань тремя галогенными мостиками.

В бинарных системах монохлоридов индия или таллия с тетрахлоридом циркония соединения типа $MeZr_2Cl_9$, по нашим данным, отсутствуют: в спектрах КРС соответствующих плавлен с высокой концентрацией $ZrCl_4$ имеются только суперпозиции полос кристаллических соединений $ZrCl_4 + In_2ZrCl_6$ и $ZrCl_4 + Tl_2ZrCl_6$. Эти экспериментальные результаты согласуются с общей тенденцией образования тетрахлоридом гафния относительно более прочных хлорокомплексов в безводных системах по сравнению с $ZrCl_4$ [1, 4].

Зафиксированные нами более высокие величины ν_1 в группировках $[HfCl_6]^{2-}$ по сравнению с $[ZrCl_6]^{2-}$ также могут свидетельствовать об относительно большей прочности связи $M-Cl$ в хлорокомплексах в случае гафниевых соединений.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

1. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 2. С. 168–171.
2. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. // Расплавы. 2008. № 3. С. 45–49.
3. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.–Акад. сборник науч. тр. – Екатеринбург: УРФУ. 2012. № 31. С. 29–35.
4. Чекмарев А.М. // Координац. химия. 1981. Т. 7, № 6. С. 819–852.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ РЗЭ С ХЛОРОМ В ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

Наиболее стабильными из галогенидов РЗЭ в высшем малоустойчивом состоянии окисления (IV) являются фториды. Ряд стабильности ионов Ln(IV) следующий: Ce >> Tb > Pr >> Dy... [1, 2]. В менее стабильных хлоридах ни один индивидуальный тетрахлорид РЗЭ не получен.

Нами исследована возможность образования хлорокомплексов типа $M_2Ln(IV)Cl_6$ (Ln = Ce, Tb, Pr; M = Cs, Rb, K) при взаимодействии соединений вида $M_3Ln(III)Cl_6$ и $M_2Ln(III)Cl_5$ с жидким (при температурах 20–110°C) или газообразным (под давлением в несколько десятков атмосфер) хлором. Время выдержки порошков плавов $LnCl_3$ с соответствующими MCl запаянных кварцевых ампулах, заполненных жидким хлором, 1–100 ч. Контроль за ходом реакций осуществляли методом КРС-микроспектроскопии.

Нами синтезированы кристаллические соединения Cs_2CeCl_6 и Rb_2CeCl_6 желтого цвета, имеющие в своем составе комплексную октаэдрическую группировку $[Ce(IV)Cl_6]^{2-}$ с колебательными частотами $\nu_1 (A_{1g}) = 305\text{--}299$, $\nu_2 (E_g) \sim 215$ (слаб.) и $\nu_5 (F_{2g}) = 125\text{--}123 \text{ см}^{-1}$. В этих соединениях высшее валентное состояние окисления церия стабилизируется при координации в хлорокомплексах с крупными однозарядными внешнесферными катионами (Cs^+ , Rb^+). В ходе взаимодействия с жидким хлором цвет порошков солей изменялся от исходного белого до вишневого (появление смешановалентного (III, IV) церия) и, наконец, до желтого.

Установлено, что даже в самых жестких условиях (жидкий хлор, повышенные температуры и давления Cl_2) трехвалентный церий в присутствии KCl, а тербий и празеодим в плавах их трихлоридов с KCl, RbCl или CsCl хлором практически не окисляются.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН

1. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. // Неорганическая химия. Ч. 2. М.: МГУ. 1994. 624 с.
2. Киселев Ю.М. // ЖНХ. 1994. Т. 39. № 8. С. 1266-1276.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-WO_3-H_2O$

А.С. Свинолупова, С.А. Кириллова

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

Система диоксид циркония – оксид вольфрама (VI) имеет огромный интерес, как с научной, так и с практической точки зрения. Во-первых, в данной системе образуется метастабильное соединение ZrW_2O_8 , которое обладает отрицательным коэффициентом теплового расширения, т. е. принадлежит классу материалов, сжимающихся при нагревании, в связи с чем является очень перспективным материалом в своем классе. Вольфрамат циркония выступает в качестве компенсатора теплового расширения в композиционных материалах на основе данного соединения, такие материалы находят применение в микроэлектронике, медицине, оптике. Во-вторых, система ZrO_2-WO_3 показывает высокую каталитическую активность и стабильность в процессах, требующих умеренно высокой кислотности или окислительно-восстановительных свойств, таких как ацилирование, реакции изомеризации, этерификация жирных кислот. Расплавы данной системы также применяют как низкотемпературные имитаторы кориума – расплава активной зоны ядерного реактора. Расплавы-имитаторы с достаточной степенью точности воспроизводят такие важные характеристики кориума как распределение частиц по размеру при фрагментации и кристаллизации расплава в воде, а так же характерные значения пористости топливных фрагментов и степени агломерации частиц.

Получение образцов осуществляли методами твердофазной реакции, в том числе с предварительной механоактивацией и методами «мягкой» химии. Физико-химический анализ материалов выполнен с помощью рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

При твердофазном синтезе вольфрамата циркония сложно получить однофазный конечный продукт, однако увеличение температуры синтеза, продолжительности изотермической выдержки и обработка смеси оксидов циркония (IV) и вольфрама (VI) в высокоэнергетической микромельнице способствуют увеличению доли вольфрамата циркония в конечном продукте. Можно предположить, что на кинетической кривой индукционный период взаимодействия компонентов очень небольшой и соответственно не может быть зафиксирован. Зародышеобразо-

вание идет очень быстро. Степень превращения вольфрамата циркония коррелирует с ростом частиц до момента, когда продолжительность изотермической выдержки составляет 10 минут. Механизм образования вольфрамата циркония определяется ростом частиц. Преимуществами данного метода синтеза вольфрамата циркония являются возможность получения большого количества целевого продукта, а также безотходность и экологичность получения.

При получении вольфрамата циркония методом гидротермального синтеза необходимо предварительное получение прекурсора генетически подобного соединению ZrW_2O_8 , что сопряжено с рядом трудностей связанных с выбором концентрации растворов, длительностью синтеза, необходимо отслеживать наличие и влияние примесных ионов.

Осаждение 5 мол. % WO_3 на высокодисперсный диоксид циркония с последующей гидротермальной обработкой не оказывает значимого влияния на уже сформировавшийся ZrO_2 . При аналогичном осаждении WO_3 на прекурсор $Zr(OH)_4$ и гидротермальной обработке изменяется соотношение количества моноклинной и тетрагональной модификаций диоксида циркония в сторону увеличения доли $t-ZrO_2$. При синтезе материалов на основе исследуемой системы гидротермальным методом следует учитывать совместное влияние присутствия анионов и при стабилизации тетрагональной модификации ZrO_2 .

При обработке прекурсора $Zr(OH)_4$ и $Zr(OH)_4$ с добавлением 5 мол. % WO_3 в высокоэнергетической микромельнице происходит дегидратация прекурсора и кристаллизация ZrO_2 , причем кристаллизация «чистого» $Zr(OH)_4$ протекает лучше. При термообработке образца, не подвергавшегося обработке в микромельнице, происходит стабилизация тетрагональной (псевдокубической) модификации диоксида циркония оксидом вольфрама (VI), образуется твердый раствор с флюоритоподобной структурой. После термообработки образца из микромельницы, помимо тетрагональной модификации ZrO_2 , на рентгенограмме заметны пики, соответствующие моноклинной модификации ZrO_2 .

Резюмируя полученные результаты, можно сделать вывод, что только комплексный подход к изучению фазообразования в системе ZrO_2-WO_3 , базирующийся на использовании широкого спектра методов и сравнительном анализе полученных этими методами результатов, может дать надежную информацию о характеристиках системы.

Авторы выражают благодарность научному руководителю В.В. Гусарову за советы в постановке эксперимента и интерпретации результатов.

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

М.А. Сёмкин¹, Т.С. Карпова², А.Е. Теплых³, А.П. Носов³,
А.Н. Пирогов^{1,3}

¹*ИЕН УрФУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083*

²*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990*

³*ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990*

Мультиферроики - это класс кристаллических материалов, в которых одновременно сосуществуют, по крайней мере, два из трех упорядочений: ферро- или антиферромагнитное, ферроэлектрическое и сегнетоэластическое. Свойство мультиферроиков, заключающееся в изменении поляризации при приложении магнитного поля и, наоборот, в изменении намагниченности под действием электрического поля позволяет применять мультиферроики, в устройствах хранения информации, логических элементах и датчиках магнитных полей [1].

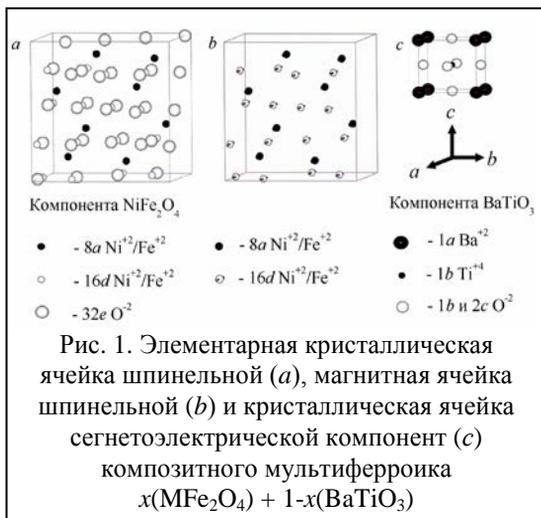
Мультиферроики разделяют на гомогенные (однофазные) и гетерогенные (композитные). Согласно феноменологической теории, магнитоэлектрический отклик однофазных мультиферроиков ограничен магнитной проницаемостью и диэлектрической проницаемостью материала [2]. Актуальным остается поиск магнитоэлектрического материала, оптимально сочетающего в себе высокие ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства. Композитные материалы, обладающие свойствами мультиферроиков, представляют собой упруго связанные слои магнетиков и пьезоэлектриков или смеси магнитных и пьезоэлектрических частиц в твердотельной матрице. Композитные мультиферроики показывают магнитоэлектрические характеристики на (2-3) порядка превосходящие характеристики гомогенных систем [3].

Получение композитных мультиферроиков эффективно из компонент, которые не будут вступать в химическую реакцию в процессе, и после спекания магнитной и пьезоэлектрической компонент. В тоже время, такие мультиферроики должны проявлять высокие магнитоэлектрические свойства ферромагнитной компоненты и пьезоэлектрические характеристики ферроэлектрической фазы. Композиты на основе шпинельной (феррита кобальта или феррита никеля) и ферроэлектрической (титаната бария) компонент позволяют получить материал, обладающий магнитоэлектрическими свойствами при комнатной температуре.

Цель нашей работы состояла в получении композитных мультиферроиков $x(\text{MFe}_2\text{O}_4) + 1-x(\text{BaTiO}_3)$, где $\text{M} = (\text{Co}; \text{Ni})$, $x = (0.2; 0.3; 0.4)$ и определении их структурного и магнитного состояний.

Для синтеза шпинели мы использовали термообработку водного раствора нитрата кобальта (нитрата никеля) и металлического железа при температуре (900-1000) °С в течение 3 часов. Полученную шпинель $x(\text{MFe}_2\text{O}_4)$ смешивали с титанитом бария. Затем, составы спрессовывались в таблетки диаметром ~ 20 мм и толщиной ~ (5-7) мм. Термообработку проводили при 1150 °С в течение 4 часов. Нейтронографические измерения выполнены при 293 К на дифрактометре Д-2, смонтированном на одном из горизонтальных каналов исследовательского реактора ИВВ-2М (Заречный, Россия). Использовался монохроматический пучок нейтронов с длиной волны $\lambda = 1.805 \text{ \AA}$. Количественный анализ нейтронограмм выполнен с применением полнопрофильного анализа, методом Ритвельда [4] в пакете программ «Fullprof» [5].

Экспериментальные нейтронограммы соединений $x(\text{MFe}_2\text{O}_4) + 1-x(\text{BaTiO}_3)$ имеют подобный вид, отражения от шпинельной и сегнетоэлектрической компонент проявляются на разных углах Вульфа-Брэгга. Кристаллическая структура шпинельной подсистемы $x(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ хорошо описывается кубической пространственной группой $Fd\bar{3}m$ с ребром элементарной ячейки $a = 8.3776(2) \text{ \AA}$ при $x = 0.2$; $8.3349(3) \text{ \AA}$ для $x = 0.3$; $8.3342(6) \text{ \AA}$ для $x = 0.4$. Ионы никеля и железа занимают позиции $8a: (0.125; 0.125; 0.125)$ и $16d: (0.5; 0.5; 0.5)$, а ионы



кислорода находятся в узлах $32e: (0.256; 0.256; 0.256)$, – (см. рис. 1a). Магнитная структура описывается волновым вектором $k = 0$ (рис. 1b), формируется ферромагнитное упорядочение, магнитные моменты $3d$ -переходных металлов $8a$ подрешетки противоположно направлены $16d$ подрешетке. Средний магнитный момент Co/Fe иона, при $x = 0.2$

(0.4) равен 3.1 (3.8) μ_B , если ион в позиции $8a$ и равен -4.6 (-3.8) μ_B , если ион в позиции $16d$. Взаимодействие между частицами MFe_2O_4 и $BaTiO_3$ индуцирует перераспределение ионов $3d$ -металлов по кристаллографическим позициям $8a$ и $16d$. Сегнетоэлектрическая $1-x(BaTiO_3)$ подсистема описывается пространственной группой $P4mm$ с параметрами элементарной ячейки $a = b = 3.9943(1) \text{ \AA}$ и $c = 4.0266(1) \text{ \AA}$. Эти значения сохраняются для всех образцов, исследованных нами в данной работе. Ионы бария занимают позицию $1a$: (0; 0; 0), ионы титана расположены в позиции $1b$: (0.5; 0.5; 0.5), а ионы кислорода - в узлах $1b$: (0.5; 0.5; 0) и $2c$: (0.5; 0; 0.5), – (рис. 1с).

Увеличение доли ферритмагнитной компоненты композитного мультиферроика $x(MFe_2O_4) + 1-x(BaTiO_3)$, для $M = (Co; Ni)$ сопровождается расширением элементарной ячейки шпинели на 0.3 %. Заметных изменений параметров элементарной ячейки сегнетоэлектрической компоненты не обнаружено. С ростом концентрации x средний магнитный момент $3d$ -металлов в позиции $8a$ возрастает, а в $16d$ – уменьшается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт с УрФУ № 1362) и программой «Поток» № 01201463334.

1. Khomskii D.I. //JMMM. 2006. V. 306. P. 1–8.
2. Liu Y., Wu Y., Li D. et al. //J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2013. V. 24. P. 1900–1904.
3. Ortega N., Kumar A., Scott J.F. et al. //J. Phys. Cond. Matt. 2015. V. 27. P. 504002(24).
4. Rietveld H.M. //Acta Cryst. 1957. V. 22. P. 151–152.
5. Rodriguez-Corvajal J. //Phys. B. 1993. V. 192. P. 55–69.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ИНТЕРЕСАХ ВОДОРОДНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ АЭС ВВЭР

В.А. Симоненко

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. Е.И. Забабахина», г. Снежинск

В настоящее время и в ближне- и среднесрочной перспективе основными энергопроизводящими ядерными реакторами являются водо-водяные реакторы на тепловых нейтронах типа PWR и BWR за рубежом и ВВЭР в нашей стране. Для обеспечения хороших нейтронно-физических характеристик в оболочках твэлов и в некоторых деталях конструкции активной зоны (АЗ) используется цирконий. Для таких реакторов наиболее опасными являются запроектные тяжёлые аварии (ТА) с осушением и последующей деградацией АЗ. Вероятность их очень мала и возникает при наложении нескольких маловероятных событий. Но опасности, которые при этом могут возникнуть, громадные. При протекании высокоинтенсивных процессов может произойти разгерметизация или разрушение защитной оболочки (ЗО), при которых часть накопленных в АЗ радиоактивных веществ выходит за пределы АЭС. Это приводит к необходимости отселения жителей прилегающих территорий, вывода земель из эксплуатации и последующей реабилитации их. Масштабы этого ущерба столь велики, что несмотря на малую вероятность, не вызывает сомнения необходимость исключения таких событий. Возможность таких событий подтверждаются историческими ТА.

Основной причиной разрушения АЭ при ТА является наличие большого количества водорода в помещениях ЗО, который первоначально образуется при пароциркониевых реакциях в АЗ, а позже, при выходе расплава АЗ из корпуса реактора, водород и ряд других газов образуется при взаимодействии кориума с бетоном. При ТА в отечественных проектах АЭС с ВВЭР в помещениях ЗО статическое давление может изменяться в диапазоне от 100 до 500 кПа., а температура – от нормальной до 200 °С. При этом не происходит разрушение защитной оболочки. Основная задача комплекса работ по обеспечению водородной безопасности заключается в том, чтобы с помощью проектных решений и комплекса разработанных средств не допустить взрывоопасное развитие процессов. В частности, в проектах предусматривается удаление избыточного водорода с помощью автокаталитических рекомбинаторов. Допускается также частичное

сжигание водорода в режимах, исключающих переход горения во взрывные и детонационные процессы.

Процессы, протекающие при ТА, начиная с первичных разрушений, ведущих к ТА, характеризуются большими неопределённостями, а техническая задача – исключение опасного развития процессов, ведущих к нарушению герметичности ЗО – является чётко определённой. Дополнительные трудности связаны с большими масштабами соответствующих явлений и систем. Суммарный объём помещений достигает 70-80 тыс. куб. м, масса водорода на этапе парциркуляционной может составлять 0,5 - 1 т., а при выходе кориума за пределы корпуса – возрастать до 2 - 3 т., большими являются и временные масштабы процессов (начиная с многих минут в начале поступления водорода, до часов и суток в конце). В то же время, процессы распространения водородсодержащих парогазовых составов (ВПГС) относительно короткие (секунды, максимум – минуты), а процессы горения – миллисекунды и секунды. Ясно, что с высокой точностью в совокупности такие сложные явления невозможно расчётно и экспериментально моделировать. Тем не менее приходится создавать развигать теоретические модели и расчётные проектные коды, обеспечивать их развитие, получая необходимые экспериментальные данные, обосновывать применимость и границы применения используемых проектных кодов с помощью модельных экспериментов. Именно такие задачи и стоят перед современными экспериментами. В докладе кратко представлен обзор современного состояния работ в этой области с опорой на эксперименты, выполненные большим коллективом сотрудников РФЯЦ-ВНИИТФ (основные исполнители в докладе приведены).

Занимаясь такими разномасштабными процессами целесообразно разделять их на отдельные классы задач даже в тематически ограниченной области вопросов водородной безопасности. Мы выносим за пределы обзора всегда решаемую задачу описания состояния среды к моменту поступления водорода и других воспламеняющихся газов. Сама по себе она не проста, но решается относительно проще, чем задачи горения. Во многих случаях, она вполне посильна для современных моделей и кодов. Эти процессы, в частности могут сопровождаться турбулизацией поступающих газов, стратификацией составов, конденсацией пара воды, переносом аэрозолей. Существуют международные программы экспериментальных исследований таких процессов. В обсуждаемых экспериментах также отслеживается протекание таких процессов, проводится расчётное моделирование их, в

том числе, в сотрудничестве с партнёрскими организациями, осуществляется контроль в опытах. В докладе эти процессы подробно не обсуждаются.

Основное внимание уделяется опасным процессам, обусловленным горением водорода. Подчеркнём, что горение водорода одно из наиболее изучаемых уже более 200 лет научных направлений. В нём в разные времена получены прекрасные результаты выдающимися исследователями. Им посвящены многие монографии. Но тем не менее эти исследования не доведены до такого состояния, чтобы их результатов было достаточно для решения практических задач обеспечения водородной безопасности АЭС современными и доступными в ближайшей перспективе средствами. Причём для этого необходимо продвижение как в расчётно-теоретическом, так и в экспериментальном плане. В докладе основное внимание уделяется экспериментам. В силу отмеченной широты проблем удобно разделить экспериментальные задачи на классы: 1) критериальные задачи, посвящены пределов воспламенения, включая самовоспламенение, и различных режимов распространения горения ВПГС, 2) динамические, моделирующие режимы горения в отдельных и примыкающих друг к другу помещениях ЗО, в то числе, с учетом заполнения их оборудованием, турбулизации и стратификации ВПГС, характера и параметров соединения помещений, сообщения с примыкающими помещениями, 3) сценарные задачи, в которых моделируются фрагменты определённого сценария развития аварий, включающих более двух сопряжённых помещений, например, с подключением подкупольного пространства, задачи моделирования воздействия средств управления ТА (спринклеров, рекомбинаторов, систем пассивного отвода тепла и др.) на процессы с горением водорода.

Обсуждаемые в докладе эксперименты относятся только к первым двум задачам и не охватывают всего их множества. Показаны некоторые наиболее интересные результаты, которые, по нашему мнению, относятся фундаментальным характеристикам рассматриваемых процессов. В частности, отмечаются особенности критериальной поверхности воспламенения – многолиственность в области низких концентраций горючего, знакопеременность кривизны "рельефа". В динамических экспериментах продемонстрированы различные режимы горения, вплоть до перехода во взрывное развитие в сопряжённых помещениях. Получена информация о влиянии на такое развитие предварительной турбулизации горением неохваченного племени ВПГС. Обсуждаются задачи перспективных исследований.

ОБЛАСТЬ ЖИДКОФАЗНОГО РАССЛАИВАНИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ Fe-Sn-S

С.И. Синёва, Р.В. Старых, М.О. Илатовская, К.М. Фалин, Р.А. Пахомов

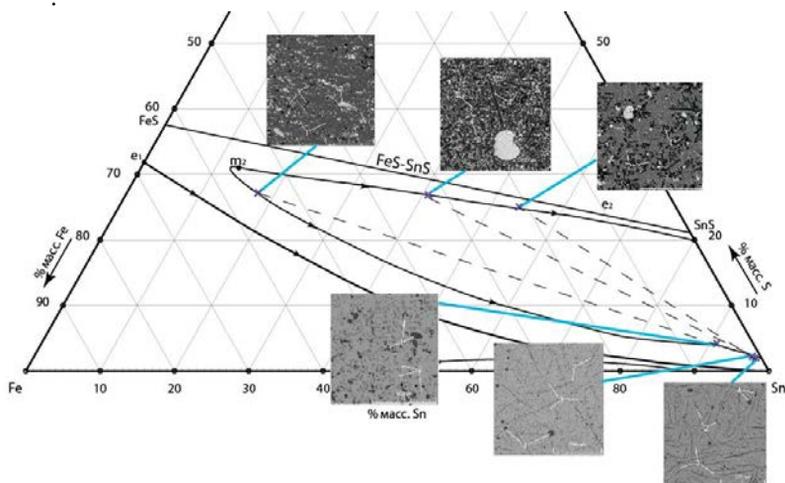
*Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра
Великого, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251*

Диаграмма фазовых равновесий трехкомпонентной системы Fe-Sn-S имеет чрезвычайную важность в металлургии олова. Технология получения олова из оловянной оксидной руды включает в себя сульфидирование оксида олова в шлаке добавлением источника серы, например, пирита. В результате формируется железо-оловянный штейн, составы которого моделируются трехкомпонентной системой железо-олово-сера. Таким образом, информация о высокотемпературной области диаграммы системы Fe-Sn-S необходима для детального понимания процесса возгонки олова.

Обзор литературных источников [1-3], а также данных граничных двухкомпонентных систем показал, что обширную область проекции поверхности ликвидуса системы Fe-Sn-S занимает область жидкофазного расслаивания. Вместе с тем, границы и расположение конод в обсуждаемой области практически не изучены, и единственная детальная работа в этой области датируется 1949 годом [1]. Термодинамическое моделирование области расслаивания системы Fe-Sn-S также не проводилось в связи с нехваткой экспериментальных параметров и сложностью создания корректной модели, учитывающей столь сложные взаимодействия компонентов. Ограниченность литературных данных и необходимость верификации полученных ранее результатов обуславливают целесообразность проведения экспериментального исследования области расслаивания системы Fe-Sn-S.

Исследование экспериментальных составов проводилось с использованием комплекса современных аналитических методов (ДТА, ТГА, РСМА, РЭМ). Авторами работы предложена методика синтеза образцов, которая может успешно применяться при экспериментальном исследовании и построении диаграмм фазовых равновесий с участием агрессивных и летучих компонентов. Сущность методики состоит в компиляции стандартной методики исследования образцов с применением метода ДСК в открытом тигле и использовании ампульной ячейки, необходимой для нейтрализации диссоциации вещества и взаимодействия оборудования с агрессивными парами, выделяемой веществом при нагревании.

На рисунке 1 приведена область расщепления системы Fe-Sn-S с обозначенными температурами и составами равновесных фаз. Результаты ДСК анализа показали, что температуры ликвидуса составов в этой области находятся в диапазоне 760 – 1100°C. Температурный минимум соответствует протеканию четырехфазной монотектической реакции: $J \leftrightarrow Sn_{ж} + SnS + FeS_{ss}$ и наблюдается при температуре 760°C. Результаты РЭМ-РСМА подтвердили наличие двух несмешивающихся областей, каждая из которых характеризуется своими закономерностями кристаллизации.



В результате проведения исследования удалось определить границы области жидкофазного расщепления, направление конод и составы сосуществующих фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-38-00305\16).

1. М.А. Соколова. Исследование реакции $SnS + Fe = Sn + FeS$ при высоких температурах // Известия сектора физико-химического анализа. Т. 18. С. 186-200, 1949.
2. E. Yu Kononova, S. I. Sinyova, G. V. Semenova, T. P. Sushkova. Phase equilibria in the Sn-As-Ge and Sn-As-P systems // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. September 2014, Volume 117, Issue 3. Pp. 1171-1177.
3. R.H. Eric, A. Ergeneci. High temperature phase relations and thermodynamics in the iron-tin-sulphur system // Minerals Engineering, vol. 5, №8. Pp. 917-930. 1992.

ДИФфуЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ ПРИПОИ НА ОСНОВЕ ГАЛЛИЯ. ВЛИЯНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИНЕРТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

В.М. Скачков, С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов

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

Композиционные сплавы на основе галлия применяют для пайки разнородных материалов, в том числе использование холодного бесфлюсового соединения металлов, полупроводниковых и пьезоматериалов, стекла, керамики, а также для устранения трещин и дефектов (каверн) на поверхности изделий. В исходном состоянии диффузионно-твердеющий композит состоит из многокомпонентного легкоплавкого сплава и твердых порошкообразных наполнителей (чистых металлов, сплавов, химических соединений – оксидов, карбидов и др. или инертных наполнителей, включая волокна). Наполнители влияют на механические, термические, коррозионные и др. свойства припоя. Составы на основе жидкого сплава и порошка наполнителя являются неравновесными и твердеют за счет диффузионных процессов при обычных комнатных температурах или слабом нагревании. Интерметаллические соединения, образующиеся в результате химического взаимодействия исходных компонентов смесей, снижают пластические показатели получаемых сплавов, но появляются другие свойства, благоприятствующие их техническому использованию. Как правило, при изменении состава припоя наблюдается экстремальное изменение свойств спая с необходимым эффектом при определенном проценте наполнителя. Пайка диффузионно-твердеющими припоями позволяет исключить использование органических клеев для герметизации разъемов различных узлов, исключить повреждение поверхностей деталей твердыми частицами герметиков и во многих случаях позволяет достигнуть нужных результатов. В отличие от органических составов пастообразные припои после затвердевания не стареют, не боятся радиационного облучения и служат до температур 500°С.

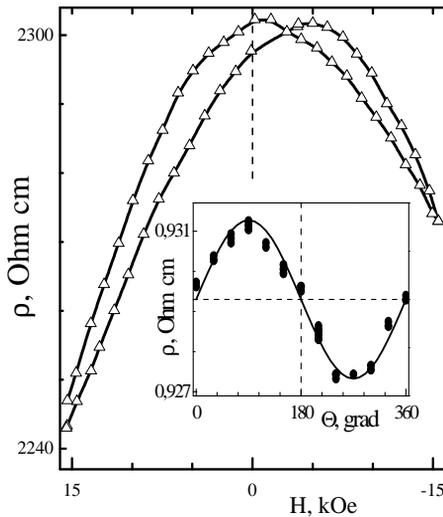
1. Яценко С.П., Хаяк В.Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 186 с.

ОДНОНАПРАВЛЕННАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ($R=\text{Eu}, \text{Gd}$)

Н.И.Солин, С.В.Наумов, С.В.Телегин

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,
Екатеринбург, 620990, ул. С.Ковалевской, 18*

В $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ ($R=\text{Eu}, \text{Gd}$) обнаружено новое для оксидов кобальта и марганца явление [1]. В зависимости от способа охлаждения электро-сопротивление ρ зависит не только от величины напряженности магнитного поля H , а также от его знака. При охлаждении в магнитном по-

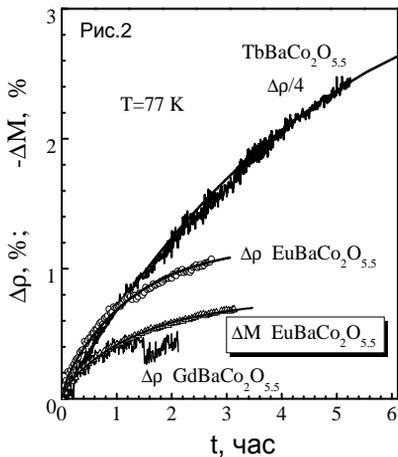


ле $H=0$ (режим ZFC) поведение $\rho(H)$ имеет вид симметричного гистерезиса с максимумом при коэрцитивной силе $\pm H_c$ (не показано). В режиме FC ($H \neq 0$) петля гистерезиса $\rho(H)$ смещена относительно $H=0$ и имеет асимметричный и однонаправленный вид кривой «удочки», как показано на рисунке для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5,5}$. Симметричным или смещенным петлям гистерезиса $\rho(H)$ соответствуют аналогичные петли гистерезиса намагниченности в зависимости от способа охлаждения. Угловые зависимости электро-

сопротивления описываются выражением $\Delta\rho \sim \sin\theta$, где угол $\theta=0$ соответствует направлению намагниченности, при котором образец был охлажден (вставка на рис. для $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5,5}$ при $H=12$ кЭ).

Другой особенностью $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ является, что их низкотемпературное состояние не является состоянием теплового равновесия: магнитные и электрические свойства зависят от времени t . Специфика заключается в том, что временные зависимости $\rho(t)$ возникают без переключения магнитного поля только при охлаждении до низких температур. Со временем электросопротивление возрастает, а намагниченность M при этом уменьшается. Временные зависимости $\rho(t)$ и $M(t)$ приблизительно описываются экспонентой с характерными временами $\tau_0 = 0,5 \div 5$ час (сплошные

линии на рис 2), $\Delta\rho(t)=[\rho(t)-\rho(t=0)]/\rho(t=0)$ увеличивается за время τ_0 до $\sim 10\%$ в зависимости от вида редкоземельного иона (рис.2). При циклическом изменении температуры или магнитного поля $\Delta\rho(t)$



EuBaCo₂O_{5.5} возрастает и не возвращается в исходное состояние.

Образцы синтезированы методом Печини. Исходными компонентами были окислы Eu, Gd, Tb, BaCO₃, Co. Монокристаллы выращены методом бестигельной зонной плавки. В EuBaCo₂O_{5.5} обнаружен ряд переходов: металл-полупроводник при $T_{MI} \sim 350$ К, парамагнетик-ферромагнетик (ФМ) при $T_C \sim 270$ К, ФМ-антиферромагнетик (АФМ) – при $T_{AFM} \sim 220$ К. Основные свойства кристаллов согласуются с литературными данными.

В докладе однонаправленные свойства обсуждаются в модели обменной анизотропии, предложенной в работе [2] для гетерогенной системы (однодоменная ФМ частица в АФМ матрице) Co-CoO. При охлаждении в магнитном поле обменное взаимодействие атомов ФМ частицы и АФМ среды вызывает корреляцию спинов ФМ и АФМ сред, вызывая смещение петли гистерезиса. Анизотропия намагниченности приводит к анизотропии $\rho(\pm H)$.

Метастабильное состояние образцов объясняется кинетическими явлениями. Предполагается [3], что при фазовом переходе 1-го рода ФМ-АФМ в упорядоченных кобальтитах процесс перехода в АФМ состояние задерживается. При охлаждении ниже T_{AFM} ФМ кластеры сохраняются, и возникает метастабильное состояние, которое не соответствует равновесному АФМ состоянию кобальтитов и ФМ кластеры распадаются. В результате происходит уменьшение намагниченности, увеличение электросопротивления и временные эффекты при каждом цикле охлаждения образца или приложении магнитного поля.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО (“Стин”, # 01201463330) при частичной поддержке РФФИ (грант # 14-02-00432).

1. Н.И. Солин, С.В. Наумов, С.В. Телегин // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т.104. № 1. С. 44-51.
2. W.H. Meikljohn and C.P.Bean // Phys. Rev. 1957. V.105. P. 904-913.
3. V. Hardy, S. Majumdar, S. J. Crowe et al // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 020407 (R).

СВЯЗЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С ИХ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ: ПОЛУТОРНЫЙ СУЛЬФИД Gd.

А.В. Сотников, В.В. Баковец, Д.П. Пищур, А. Агажанов, Н.Г. Наумов,
А.И. Романенко

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090,
e-mail: sotnikov@niic.nsc.ru*

В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке функциональных материалов, эффективных в качестве преобразователей природного и техногенного тепла в электрическую энергию. Известно, что эффективность термоэлектриков описывается выражением добротности материала $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$, которое связано с тремя параметрами: коэффициентом Зеебека (S), электропроводностью (σ) и теплопроводностью (κ). Однако представленное уравнение не отражает требований к реальной структуре материала, которая непосредственно связана с такими важными параметрами как: концентрация n/p , эффективная масса m^* и подвижность μ носителей заряда, а также длина свободного пробега фононов λ_{ph} и электронов/дырок $\lambda_{e/p}$.

В данной работе рассматривается термостойкий термоэлектрический поликристаллический материал на основе полуторного сульфида Gd. Исследованы теплоемкость материала (C_p) и коэффициент температуропроводности (a) в интервалах температур 25–500 °С и 25–700 °С соответственно. Из известного выражения $\kappa = a \cdot d \cdot C_p$, связывающего C_p и a (d – плотность материала), рассчитан коэффициент теплопроводности (κ) в диапазоне 25–500 °С. При комнатной температуре полученная величина для поликристалла $\kappa = 0.95$ Вт/м·К, для монокристалла - $\kappa = 1.1$ Вт/м·К.

Установлены особенности дальнего и ближнего порядков, дефектности и деформации решетки, проведены оценки пористости образцов, удельной площади границ кристаллитов, а также осуществлен анализ влияния этих особенностей на величины n/p , m^* и μ , λ_{ph} и $\lambda_{e/p}$ в сравнении с монокристаллическими образцами.

Проведено сравнение перспектив повышения термоэлектрической добротности полуторного сульфида Gd с известным термоэлектриком на основе твердого раствора SiGe за счет существенного снижения величин λ_{ph} и повышения n .

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОПРОСА ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ПИРИТА ОТНОСИТЕЛЬНО МАРКАЗИТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.П. Спесивцева¹, А.В. Сергеева², С.С. Березин¹,
А.И. Окушко¹, А.Ю. Завражнов¹

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

²*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бул. Пийна Б.И. 9,
683006, Петропавловск-Камчатский*

Одними из потенциально перспективных материалов солнечной энергетики являются пленочные покрытия из дисульфида железа FeS₂ со структурой пирита. Наиболее результативные способы создания таких пленок основаны на различных вариантах метода MOCVD. Вместе с тем, сообщалось об опасении, что низкотемпературный вариант ведения MOCVD – процесса может приводить к структурной перестройке пирита в марказит, поскольку именно эта модификация FeS₂ является (согласно [1]) более устойчивой. *Целью настоящей работы* является выявление вопроса о стабильности марказита относительно пирита при относительно низких (300–400 °С) температурах (для более высоких температур устойчивость пирита не вызывает сомнений). Для достижения цели в контакт с фазами пирита и марказита (в последнем случае – природные образцы) вводили образцы галогенидов железа, расплавы которых при повышении температуры растворяют сульфиды железа, а при понижении температуры – выделяют их в виде расплава, причем для каждой температуры в системе «сульфид железа – галогенидный расплав» может достигаться равновесие. С учетом этого предполагали, что проведение нескольких циклов «растворение – кристаллизация» с исходной смесью пирита и марказита приведет к появлению наиболее устойчивой в данном температурном интервале модификации.

По этой причине *первоочередной задачей работы* была разработка оптимальных методик синтеза безводных и достаточно чистых дигалогенидов железа. В ходе экспериментов были использованы несколько методик синтеза. Изначально при получении хлорида в качестве источника хлороводорода использовался хлорид аммония, разлагающийся при нагревании. Газообразный HCl поступал в

проточную ампулу, где находящееся там железо реагировало с ним с образованием FeCl_2 . Однако по причине переконденсации значительных количеств твёрдого хлорида аммония происходило загрязнение им продукта, что заставило нас отдать предпочтение другому способу получения безводного хлороводорода. Для этого сначала получали хлороводород из NaCl и H_2SO_4 , осушали его с помощью хлоркальциевой трубки и подавали в реактор, где находился порошок железа, при нагревании образовывался необходимый хлорид, переносимый током газа в холодную часть сосуда.

Дибромид железа FeBr_2 также получали в реакции железа с газообразным галогеноводородом. HBr синтезировали в реакции между KBr и H_2SO_4 . Такое взаимодействие приводит к загрязнению выделяющегося газа примесями Br_2 и SO_2 за счет параллельно протекающей окислительно-восстановительной реакции. Эти побочные продукты – прежде всего, SO_2 – устраняли при вымораживании с помощью криотермостата при температуре -33°C . Оставшийся HBr реагировал с порошком железа. На выходе образовывался необходимый дибромид.

Для получения дийодида железа применялся прямой синтез из порошков элементарных иода и железа.

Таким образом, были синтезированные необходимые для дальнейшей работы дигалогениды железа. Однако следует отметить, что эти вещества являются достаточно тугоплавкими ($T_m(\text{FeCl}_2) = 677^\circ\text{C}$, $T_m(\text{FeBr}_2) = 688^\circ\text{C}$, $T_m(\text{FeI}_2) = 587^\circ\text{C}$) [2]).

По этой причине *следующей задачей исследования* было отыскание и исследование таких систем, в которых дигалогенид железа разбавлялся бы индифферентным разбавителем. Мы предполагали, что таким веществом может являться хлорид калия, который добавляется к дихлориду железа. Исследование системы $\text{FeCl}_2\text{-KCl}$, выполненное с привлечением ДТА, показало, что, благодаря добавке хлорида калия, удалось получить минимальную температуру расплава 350°C , которая позволяет провести перекристаллизацию марказита. По данным РФА было установлено, что в результате отжига в данной системе поликристаллический марказит полностью переходит в пирит.

1. O. Kubaschewski, Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, H. Okamoto, Ed., ASM International, 1993, p 364-366
2. Физические величины: Справочник / Под редакцией И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихов. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.

ГИБРИДНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИКА

А.С. Степарук, И.Л. Иванов, Д.С.Цветков, А.Ю. Зуев

УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Гибридные перовскиты $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3$, Cs; $X = Cl, Br, I$) крайне востребованы как материалы с уникальными свойствами, такими как высокий коэффициент поглощения в видимой и инфракрасной области спектра, регулируемая ширина запрещенной зоны, длительное время жизни носителей заряда, их высокая подвижность, практически одинаковая подвижность дырочных и электронных носителей. Этот уникальный набор свойств превратил гибридные перовскиты типа $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3$, Cs, Rb; $X = Cl, Br, I$) в наиболее перспективный класс материалов для различных фотоэлектрических и оптоэлектронных применений. Солнечные батареи, изготовленные на основе этих материалов, демонстрируют значительную эффективность (КПД > 20%).

Целью настоящей работы явилось изучение методов синтеза, кристаллической структуры и термодинамики $APbX_3$ ($A = CH_3NH_3$, $X = Cl, Br, I$).

Синтез $CH_3NH_3PbCl_3$, $CH_3NH_3PbBr_3$ и $CH_3NH_3PbI_3$ проводили из водного и неводного растворов метиламина, соляной кислоты (осч.), бромоводородной кислоты, йодоводородной кислоты, уксуснокислого свинца 3-вод (осч), а также твердофазным методом из полученных галогенидов метиламмония и свинца.

Фазовый состав поликристаллических образцов гибридных перовскитов анализировали методом рентгенофазового анализа (в $K\alpha$ -излучении меди ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)). Кристаллическую структуру кобальтитов изучали методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа «in situ» в сухой атмосфере. Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК 16N. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе Maud.

Термодинамику образования гибридных перовскитов определяли методом калориметрии растворения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 16-33-60120 мол_a_дк.

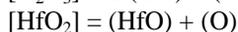
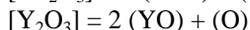
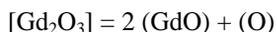
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.Л. Столярова¹, С.И. Лопатин¹, В.А. Ворожцов¹, Ф.Н. Карачевцев²

¹Институт химии СПбГУ, Университетский пр., 26,
С. Петербург, 198504

²ГНЦ РФ «ВИАМ», ул. Радио, 17, Москва, 105005

Процессы испарения и термодинамические свойства твердых растворов системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ были изучены методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии при ионизирующем напряжении 30 В на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для изучения физико-химических свойств труднолетучих веществ.



$$a_i = p/p^0$$

$$\sum x_i \ln a_i = 0$$

Испарение проводилось из двоярных эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Нагрев блока эффузионных камер осуществлялся электронной бомбардировкой, температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью до 10 К. Калибровка аппаратуры проводилась по давлению

пара стандартов давления. Анализ полученных масс-спектров пара показал, что при температуре порядка 2500 К в паре над изученной системой присутствуют GdO , YO и атомарный кислород, а оксид гафния при этом остается в составе конденсированной фазы и переходит в пар при более высоких температурах. Парциальные давления молекулярных форм пара определялись методом сравнения ионных токов с использованием золота в качестве внутреннего стандарта. Определение активностей Gd_2O_3 и Y_2O_3 было выполнено методом дифференциальной масс-спектрометрии с использованием в качестве стандартов индивидуальных оксидов гадолиния и иттрия. Величины активностей диоксида гафния в исследуемой системе были вычислены по уравнению Гиббса-Дюгема. Установлено, что в системе $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ при температуре 2500 К наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения.

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ (проект № 16-03-00940).

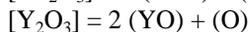
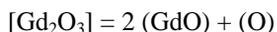
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Gd_2O_3 - Y_2O_3 ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.Л. Столярова¹, С.И. Лопатин¹, В.А. Ворожцов¹, Ф.Н. Карачевцев²

¹Институт химии СПбГУ, Университетский пр., 26,
С. Петербург, 198504

²ГНЦ РФ «ВИАМ», ул. Радио, 17, Москва, 105005

Процессы испарения и термодинамические свойства твердых растворов системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 в области концентраций от 0 до 50 мол. % Gd_2O_3 были изучены методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии при ионизирующем напряжении 30 В на масс-спектрометре МС-1301. Испарение проводилось из двойных



$$a_i = p^2(GdO)p(O)/$$

$$/p^2_0(GdO)p_0(O)$$

$$\sum x_i \ln a_i = 0$$

эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Нагрев блока эффузионных камер осуществлялся электронной бомбардировкой, температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью до 10 К. Калибровка аппаратуры проводилась по давлению пара CaF_2 . Анализ полученных масс-

спектров пара показал, что при температуре порядка 2650 К в паре над изученной системой присутствуют GdO , YO и атомарный кислород. При изотермической выдержке состав конденсированной фазы постепенно обеднялся более летучим компонентом – оксидом гадолиния. Удаление остатка, содержащего оксид иттрия, проводилось при более высокой температуре 2800 К. Парциальные давления молекулярных форм пара определялись методом сравнения ионных токов с использованием золота в качестве внутреннего стандарта. Определение активностей Gd_2O_3 было выполнено методом дифференциальной масс-спектрометрии с использованием в качестве стандарта индивидуального оксида гадолиния. Величины активностей оксида иттрия в исследуемой системе были вычислены по уравнению Гиббса-Дюгема. Установлено, что в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2650 К наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения.

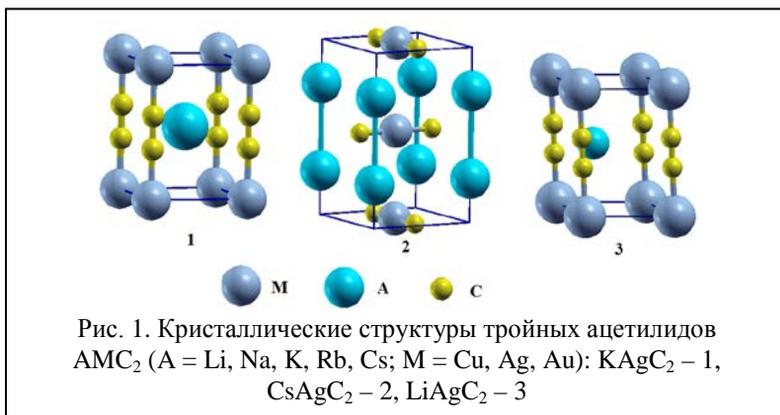
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00940).

СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ ТРОЙНЫХ АЦЕТИЛИДОВ AMC_2 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M = Cu, Ag, Au$) ПО ДАННЫМ FLAPW-GGA РАСЧЕТОВ

Д.В. Суетин

ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Тройные ацетилены, содержащие атомы щелочных металлов A и атомы переходных металлов M , представляют интересную группу полупроводниковых материалов с кристаллическими структурами, включающими в себя одномерные цепочки $[MC_2]_\infty$, разделенные A^+ катионами. Среди них можно выделить две основные группы: A_2MC_2 , $M = Pd, Pt$, и AMC_2 , $M = Cu, Ag, Au$ [1]. Последние кристаллизуются в трех различных кристаллических структурах ($NaCuC_2$, $CsCuC_2$ и $LiAgC_2$) в зависимости от типа щелочного металла [1, 2], см. рис 1. При этом расположение $[MC_2]_\infty$ цепей в этих структурах может быть описано с помощью трех простейших способов упаковки.



На сегодня широко применяется теоретическое моделирование функциональных свойств перспективных материалов, позволяющее с использованием методов квантовой химии предсказать характеристики изучаемых систем без использования затратных методов синтеза. Так, недавно были определены физико-химические свойства серии тройных ацетиленов A_2MC_2 ($A = Na, K, Rb, Cs$; $M = Pd, Pt$) [3].

В настоящей работе методом FLAPW-GGA, код WIEN2k [5], были определены структурные, электронные свойства и стабильность всех известных тройных ацетиленов AMC_2 ($A=Li, Na, K, Rb, Cs$; $M = Cu, Ag,$

Au) в зависимости от типа кристаллической структуры и типов щелочного металла и переходного металла.

При замещении щелочных металлов от Li до Cs происходит увеличение объема элементарной ячейки за счет увеличения параметра a (структура KAgC_2), либо параметра c (структура CsAgC_2). Это напрямую связано с анизотропией химической связи в ацетилидах, в которых сильные связи в цепях $[\text{MC}_2]_\infty$ соседствуют со слабыми ионными связями между цепочками $[\text{MC}_2]_\infty$ и щелочными металлами А. Соответственно межатомные расстояния $d_{\text{M-A}}$, $d_{\text{A-C}}$, $d_{\text{M-M}}$ растут, а $d_{\text{C-C}}$, $d_{\text{M-C}}$ практически не изменяются. В то же время при замещении $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Au}$ существенного изменения расстояний $d_{\text{X-Y}}$ не наблюдается.

Все данные ацетилиды обладают полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны E_g в пределах $\sim (1.1 - 2.5)$ эВ. Сравнивая эти значения с величинами E_g для родственных бинарных карбидов CaC_2 $E_g=1.5$ эВ и MgC_2 $E_g=2.6$ эВ можно видеть, что тройные карбиды демонстрируют большой разброс значений запрещенной щели, табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные энергии формирования (E_{form} , в эВ/форм.ед.) относительно простых элементов, ширина запрещенной зоны (E_g , в эВ) и тип перехода для всех известных тройных ацетилидов AMC_2 ($A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $M = \text{Cu, Ag, Au}$)

система	E_{form}	E_g	тип перехода
NaCuC_2	+0.899	1.23	непрямой (M-R)
RbCuC_2 (1)*	+0.832	1.98	непрямой (Z-A)
NaAgC_2	+0.832	1.15	непрямой (M-R)
KAgC_2	+0.515	2.39	непрямой (Z-R)
RbAgC_2	+0.593	2.51	непрямой (Z-A)
CsAgC_2 (1)	+0.250	2.29	непрямой (Z-A)
NaAuC_2	+0.376	1.31	прямой (R-R)
KAuC_2	+0.037	2.08	непрямой (Z-R)
RbAuC_2	+0.174	1.89	непрямой (Z-A)
CsAuC_2	-0.284	2.13	непрямой (Z-A)
KCuC_2	+0.617	1.83	прямой (M-M)
RbCuC_2 (2)	+0.642	1.77	прямой (M-M)
CsCuC_2	+0.301	1.57	прямой (M-M)
CsAgC_2 (2)	+0.287	2.36	прямой (M-M)
LiAgC_2	+0.700	1.51	непрямой (K-L)
LiAuC_2	+0.046	1.58	непрямой (A-L)

* для фаз со структурой KAgC_2 (1) и CsAgC_2 (2)

Установлено, что все исследованные карбиды не являются стабильными относительно смеси металлов А, М и графита за исключением CsAuC_2 , что кардинальным образом отличается от ситуации для родственных карбидов A_2MC_2 ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$), которые обнаруживали стабильность, см. табл. 1. Тип перехода конкретного ацетилида существенным образом зависит от его кристаллической структуры, а место перехода определяется его химическим составом в случае структуры KAgC_2 или LiAgC_2 . Высказано предположение, что частичное замещение атомов А или М будет являться эффективным способом регулирования диэлектрических свойств кристаллов.

1. Ruschewitz U. // *Coord. Chem. Rev.* 2003. V. 244. P. 115-136.
2. Cremer U., Kockelmann W., Bertmer M., Ruschewitz U. // *Solid State Sci.* 2002. V. 4. P. 247-253.
3. Suetin D.V., Ivanovskii A.L. // *Mater. Sci. Sem. Proc.* 2014. V. 72-77.
4. Blaha P., Schwartz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Liutz J. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.* Vienna, Vienna University of Technology, 2001.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОННЫХ, МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СЕРИИ НИТРИДОВ A_3MN ($A = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$; $M = Pd, Pt$) СО СТРУКТУРОЙ АНТИПЕРОВСКИТА

Д.В. Суецин, И.Р. Шеин, В.В. Банников

ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620090

Тройные карбиды и нитриды M_3AC , M_3AN или MA_3C , MA_3N (M – переходный металл, A – d – или sp – элемент) с кубической структурой типа антиперовскита, образуют обширную группу материалов с нетривиальным сочетанием сверхпроводящих, магнитных, магнетокалорических, упругих и др. физико-химических свойств. Возможное содержание в этих соединениях атомов платиновой группы (т.н. платиноидов) привлекает интерес прежде всего благодаря возникающей возможности разработки новых материалов с улучшенной функциональностью.

На сегодня известно о существовании группы тройных карбидов, нитридов со структурой антиперовскита с атомами платиноидов в своем составе. Так, например, в системах M -(Pd,Pt)-N получены антиперовскиты $Fe_3PdN_{0.5}$, Fe_3PtN [1], Mn_3PdN , Mn_3PtN [2]. Дополнительно ожидается появление дополнительного числа такого класса нитридов на основе фактора толерантности Гольшмидта исходя из оценки соответствующих атомных радиусов A , M и N : A_3MN ($A = Ti, Cr, Co, Ni$; $M = Pd, Pt$) [3]. В данной модели предложено, что соединения могут существовать в определенном интервале значений фактора толерантности $0.899 < t < 1.123$.

В настоящей работе впервые с использованием расчетного метода FLAPW-GGA, реализованного в программном пакете WIEN2k, проведено сравнительное изучение структурных, электронных, механических и магнитных свойств серии тройных нитридов-антиперовскитов A_3MN ($A = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$; $M = Pd, Pt$), содержащих в своем составе атомы платиноидов.

Установлено, что изменение структурных параметров и плотности ρ данных нитридов со структурой антиперовскита происходит немонотонно. Наиболее плотными являются Ni содержащие нитриды. Кроме того, для всех систем A_3MN $\rho(A_3PdN) < \rho(A_3PtN)$, соответствующее различие составляет $\sim 30\%$.

Согласно нашим оценкам, все энергии формирования данных нитридов отрицательны, см. табл. 1, т.е. они являются термодинамически стабильными по отношению к простым элементам. При этом с ро-

стом порядкового номера A $3d$ металла стабильность монотонно убывает, максимальную стабильность демонстрируют Ti содержащие антиперовскиты. Вместе с тем максимальные по абсолютной величине энергии когезии получаются для нитридов середины $3d$ ряда, что говорит о наличии в них наиболее сильных межатомных взаимодействий, табл. 1.

Таблица 1. Энергии формирования (E_{form} , в эВ/атом) относительно простых элементов и энергии когезии (E_{coh} , в эВ/атом) для антиперовскитов A_3MN ($A=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$; $M=Pt, Pd$)

антиперовскит	E_{form}	E_{coh}
Ti ₃ PdN	-1.286	-7.78
Ti ₃ PtN	-1.572	-8.47
V ₃ PdN	-0.915	-8.42
V ₃ PtN	-1.183	-9.09
Cr ₃ PdN	-0.485	-8.53
Cr ₃ PtN	-0.719	-9.16
Mn ₃ PdN	-0.581	-8.28
Mn ₃ PtN	-0.754	-8.85
Fe ₃ PdN	-0.434	-7.96
Fe ₃ PtN	-0.579	-8.51
Co ₃ PdN	-0.285	-7.15
Co ₃ PtN	-0.393	-7.66
Ni ₃ PdN	-0.286	-6.21
Ni ₃ PtN	-0.371	-6.70

Все нитриды-антиперовскиты A_3MN удовлетворяют условию механической стабильности кристаллов. Для всех них выполняется соотношение $B > G' > G$, и параметром, ограничивающим стабильность систем, является модуль сдвига. Единственным исключением оказываются Mn₃PdN и Mn₃PtN, для которых $B > G > G'$, и данную роль играет модуль тетрагонального сдвига. Максимальными значениями упругих модулей обладают Cr содержащие антиперовскиты. Проведенные расчеты микротвердости по Виккерсу H_V показывают, что изучаемые антиперовскиты относятся к материалам со средней твердостью.

Расчитанные электронные спектры устанавливают металлический тип проводимости нитридов A_3MN , причем прифермиевская область главным образом составлена A $3d$ состояниями. Значение плотностей состояний на уровне Ферми для антиперовскитов существенно различаются и зависят от типа $3d$ атома A . Картина химической связи в

данных антиперовскитах представляет сложный металлически-ионно-ковалентный тип.

Установлено наличие сильных магнитных свойств в Mn, Fe, Co содержащих нитридах, в то время как Ni₃PdN относится к слабомагнитным нитридам, а все остальные нитриды немагнитны. Появление магнетизма связано со спиновой поляризацией *A 3d* и *M d* состояний, при этом на атомах A и M образуются значительные магнитные моменты, в то время как индуцированные магнитные моменты на атомах N очень малы, см. табл. 2.

Таблица 2. Полные и атомные магнитные моменты (μ_{tot} , в μ_B /форм.ед. и μ_1 , в μ_B /атом) для антиперовскитов A₃MN (A= Mn, Fe, Co; M=Pd, Pt) и Ni₃PdN по данным FLAPW-GGA расчетов

нитрид	μ_{tot}	μ_A	μ_M	μ_N
Mn ₃ PdN	9.40	2.79	0.42	-0.12
Mn ₃ PtN	9.50	2.86	0.36	-0.12
Fe ₃ PdN	7.81 (8.07*)	2.37 (2.54; 2.6)	0.47 (0.44; 0.4)	0.02 (0.05)
Fe ₃ PtN	7.78	2.34	0.50	0.03
Co ₃ PdN	5.15	1.59	0.35	0.10
Co ₃ PtN	5.15	1.56	0.41	0.10
Ni ₃ PdN	1.45	0.39	0.20	0.06

* В скобках приводятся другие имеющиеся расчетные данные.

1. 1997. JCPDC – International Center for Diffraction Data. PCPDFWIN. V. 1.30.
2. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наукова Думка. 1974. 456 с.
3. Александров К.С., Безносиков Б.В. Новосибирск, СО РАН, 2004. 231 с.
4. Blaha P., Schwartz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Liutz J. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna, Vienna University of Technology, 2001.

ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ФАЗЫ ИЗ sp^2+sp^3 ГИБРИДИЗИРОВАННЫХ АТОМОВ

М.И. Тиньгаев, Е.А. Беленков

*Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001*

Углеродные материалы могут иметь свойства, изменяющиеся в широком диапазоне при одинаковом химическом составе. Это обусловлено возможностью нахождения атомов углерода в состояниях с различной координацией и как следствие эти состояния отличаются конфигурацией электронных орбиталей [1, 2]. Свойства гибридных углеродных материалов, состоящих из атомов в различных гибридизированных состояниях можно варьировать за счет изменения соотношения атомов в разных состояниях. Гибридные углеродные фазы sp^2+sp^3 , изученные в данной работе состоят из атомов углерода находящихся в трех- и четырехкоординированных состояниях с sp^2 и sp^3 гибридизацией электронных орбиталей соответственно. Ряд таких фаз был исследован теоретически [3-7] и синтезирован экспериментально [8, 9]. Теоретическое исследование гибридных соединений из трех- и четырехкоординированных атомов углерода может позволить описать все основные структурные разновидности подобных соединений, в том числе те которые к настоящему времени не известны.

Модельное получение гибридных sp^2+sp^3 возможно двумя методами: во-первых, из структурных предшественников, состоящих из трехкоординированных атомов в результате их частичной сшивки или совмещения [6,7]; во-вторых, в результате частичного удаления связей в алмазоподобных структурах. В качестве структур-предшественников для получения sp^2+sp^3 фаз можно использовать фуллереноподобные кластеры, графеновые слои, углеродные нанотрубки (УНТ) или 3D-графитовые фазы, относящиеся к структурным группам [0D_c,3], [1D_c,3], [2D_c,3], [3D_c,3] соответственно [2]. Ранее теоретически была изучена возможная структура гибридных sp^2+sp^3 фаз получающихся в результате частичной сшивки графеновых слоев [6] или совмещении углеродных нанотрубок [7]. В данной работе была использована методика получения гибридных углеродных фаз из структур-предшественников путем их частичной сшивки.

В качестве исходных жгутов для модельного построения были использованы зигзагообразные углеродные нанотрубки (3,0), (4,0), (6,0)

и (12,0) с зигзаг структурой. В жгутах нанотрубки находились в трех-, четырех- или шестикоординированных состояниях.

Поиск возможных структур происходил в несколько этапов. На первом этапе поиска производился анализ всех возможных координаций шшивок УНТ. Следующий этап – выполнение процедуры частичной шшивки зигзаг УНТ в допустимых координациях по результатам выполненного анализа. Затем полученные кластеры геометрически оптимизировали методом молекулярной механики ММ+ и в центральной части этих кластеров находили элементарную ячейку. После этого элементарные ячейки подвергались дальнейшей оптимизации методами теории функционала плотности с использованием обобщенного градиентного приближения (DFT-GGA). Расчеты плотности электронных состояний изученных фаз и их зонной структуры позволили определить ширину запрещенной зоны ΔE_g вблизи уровня Ферми. В качестве энергетических характеристик фаз вычисляли ΔE_d находимую как разницу между полной энергией E_a , приходящейся на один атом углерода, и соответствующей энергией кубического алмаза ($E_{\text{diamond}} = -157.27$ эВ).

В результате первичного анализа, установлена возможность существования двадцати гибридных фаз, получаемых путем частичной шшивки зигзаг (n,0) нанотрубок. Дальнейшие DFT-GGA расчеты показали, что устойчивой структурой обладают только 14 фаз. Структура шести структур трансформировалась в алмазоподобные фазы, стопки графеновых слоев или в слои сшитых нанотрубок (табл.1). Соотношение атомов в состояниях гибридизации sp^2 и sp^3 изменяется от 0.33 до 1.

Анализ энергетических характеристик гибридных фаз показывает, что удельная энергия, приходящаяся на атом для всех гибридных фаз выше, чем для кубического алмаза. Однако, численные значения энергий для изученных фаз укладываются в интервал значений, характерных для углеродных материалов, устойчиво существующих при нормальных условиях. Из всех найденных фаз наиболее устойчивой должна быть фаза $T_{(6,0)}b_{AZ1}$, поскольку у нее наблюдается минимальное значение $\Delta E_d = 0.27$ эВ (табл.1). Проводящие свойства гибридных фаз варьируют от металлических до полупроводниковых. Для большинства sp^2+sp^3 фаз ширина запрещенной зоны вблизи энергии Ферми нулевая, у других фаз запрещенная зона варьируется в диапазоне от 0.3 до 2.3 эВ (табл.1).

Таким образом, в результате выполненных теоретических исследований установлена возможность устойчивого существования 14 новых гибридных углеродных фаз. Наиболее вероятным способом получения sp^2+sp^3 углеродных фаз, изученных в данной работе, вероятно, является двухосное сжатие жгутов однослойных углеродных нанотрубок.

Таблица 1. Энергетические характеристики гибридных sp^2+sp^3 углеродных фаз, полученных в результате частичной сшивки жгутов зигзагообразных углеродных нанотрубок (N – количество атомов на элементарную ячейку; * - фазы, структура которых трансформировалась после геометрической оптимизации)

Фаза	E_{total} , эВ	ΔE_g , эВ	N, ат	E_a , эВ/ат	ΔE_d , эВ/ат
$T_{(3,0)}b_{A41}$	*Алмазоподобная фаза TA1				
$T_{(3,0)}b_{A31}$	*Стопка графеновых слоев L_{4-8}				
$T_{(3,0)}b_{A3}$	-3755,56	0	24	-156,48	0,79
$T_{(3,0)}b_{Z3}$	-3764,68	0	24	-156,86	0,41
$T_{(3,0)}b_{Z4}$	-3759,92	1,4	24	-156,66	0,61
$T_{(3,0)}b_{A4}$	-3764,15	2,2	24	-156,84	0,43
$T_{(3,0)}b_{A33}$	* Алмазоподобная фаза TA2				
$T_{(4,0)}b_{Z41}$	-2511,04	0,5	16	-156,94	0,33
$T_{(4,0)}b_{G41}$	* Стопка графеновых слоев L_{4-8}				
$T_{(4,0)}b_{Z42}$	-2510,86	0	16	-156,93	0,34
$T_{(4,0)}b_{A41}$	-2507,62	0	16	-156,73	0,54
$T_{(4,0)}b_{A42}$	-5017,58	0	32	-156,79	0,47
$T_{(4,0)}b_{G4}$	-5021,22	0	32	-156,91	0,36
$T_{(4,0)}b_{A43}$	* Слои сшитых нанотрубок				
$T_{(6,0)}b_{AZ1}$	-3768,12	0	24	-157,01	0,27
$T_{(6,0)}b_{AZ2}$	-3766,89	0	24	-156,95	0,32
$T_{(6,0)}b_{A1}$	-3764,15	2,3	24	-156,84	0,43
$T_{(6,0)}b_{A2}$	-3761,58	2	24	-156,73	0,54
$T_{(6,0)}b_G$	-7525,44	0,3	48	-156,78	0,49
$T_{(12,0)}a_{A6}$	* Слои сшитых нанотрубок				

1. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы / Екатеринбург: УрО РАН. 2008. 169 с.
2. Беленков, Е.А., Грешняков В.А // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. С. 1640-1650.
3. Bucknum M. J., Hoffmann R. // Journal of American Chemical Society. 1994. V. 116. P. 11456-11464.
4. Park N., Ihm J. // Physical Review. B. 2000. V. 62. I. 11. P. 7614-7618.
5. Беленков Е.А., Тиньяев М.И. // Письма о материалах. 2015. Т. 5(1). С. 15-19.
6. Беленков Е.А., Тиньяев М.И. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: междуз. сб. науч. тр. 2014. Вып. 6. С. 41-46.
7. Nunez-Regueiro M., Monceau P., Rassat A., Bernier P., Zahab A. // Nature. 1991. V. 354. P. 289-291.
8. Iwasa Y., Arima T., Fleming R.M. et al. // Science. 1994. V. 264. P. 1570-1572.
9. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Антонов Ю.В., Попова С.В., Клоев Ю.А., Налетов А.М., Мельник Н.Н. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. С. 1019-1022.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СЛУЖЕБНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ (R,Ca)Ba₂Cu₃O_y

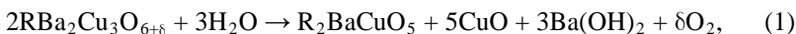
С.Г. Титова, С.В. Пряничников, А.В. Фетисов

ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

Исследованы кристаллическая и электронная структура, температуры перехода в сверхпроводящее состояние и устойчивость к деградации при хранении на воздухе высокотемпературных сверхпроводников (R,Ca)Ba₂Cu₃O_y, где R – Y, Nd, Sm, Eu, Dy, Lu при варьировании содержания кислорода и степени неизовалентного замещения (R,Ca). Образцы получали методом твердофазного синтеза; исследования кристаллической структуры выполнены с помощью рентгенографии и микроскопии, электронная структура изучена с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии; содержание кислорода определяли методом иодометрии.

Определяя параметры элементарной ячейки материалов в диапазоне температур 100 - 300 К, рассчитывали линейные коэффициенты теплового расширения. Показано, что состав Nd_{0.5}Eu_{0.5}Ba₂Cu₃O_y с содержанием кислорода от 6.6 до 6.9 обладает положительным и почти постоянным коэффициентом теплового расширения в широкой области температур, что делает этот материал привлекательным для использования в сверхпроводящих композитах.

Анализируя РФЭС спектры состояний бария и меди, исследовали степень деградации материала. Появление линий, обусловленных присутствием карбоната бария, связано с распадом в присутствии паров воды основной фазы по реакциям:



Показано, что замещение (R,Ca) увеличивает химическую стабильность высокотемпературных сверхпроводников.

Работа выполнена по проекту Комплексной программы УрО РАН № 15-17-2-16.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК In_2Se_3

С.С. Туленин¹, И.А. Глухова¹, А.А. Тимина¹,
Е.В. Мараева², А.А. Понамарева²

¹УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

²СПбГЭТУ, ул. проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022

Тонкие пленки селенида индия(III) нашли широкое применение в области микро- и оптоэлектроники в качестве детекторов ядерного излучения, полупроводниковых диодов красного и зеленого света, микроволновых защитных покрытий [1]. Однако наибольший интерес к получению пленок In_2Se_3 вызван созданием преобразователей солнечного излучения на основе диселенида меди и индия CuInSe_2 , имеющего к.п.д. около 20%.

В настоящее время известны следующие методы получения тонких пленок селенида индия(III): распыление на нагретую подложку, химическое осаждение из газовой фазы, атомная и молекулярно-лучевая эпитаксии, вакуумное осаждение, осаждение из водных растворов. Одним из наиболее перспективных, является метод химического осаждения из водных сред в виду низкотемпературных условий проведения процесса синтеза, гибкости управления им, простоты технологического оформления.

Известно сравнительно небольшое количество работ, в которых описан метод гидрохимического осаждения пленок селенида индия(III). Особое внимание стоит обратить внимание на работы Асаба, Патхана и Ханкаре [2], в которых при получении пленок селенида индия в качестве халькогенизатора использовали селеносульфат натрия. Однако раствор Na_2SeSO_3 достаточно сложен в приготовлении и не всегда дает требуемый результат с точки зрения воспроизводимости свойств пленок.

Согласно проведенным термодинамическим расчетам граничных условий образования, осаждение твердой фазы In_2Se_3 при температуре 298 К возможно в области рН от 3.0 до 10.0. Принимая во внимание, что этот процесс может сопровождаться образованием гидроксида индия $\text{In}(\text{OH})_3$ устойчивого в широкой области рН, оптимальным для синтеза следует считать интервал значений от 3.0 до 4.5, в котором для образования $\text{In}(\text{OH})_3$ условия не являются выгодными. Пленки селенида индия(III) осаждали на предварительно обезжиренные молибденовые и ситалловые подложки марки СТ-50-1 из водной реакционной смеси, содержащей следующие основные компоненты: нитрат индия $\text{In}(\text{NO}_3)_3$,

селенокарбамид $CSeN_2H_4$, сульфит натрия Na_2SO_3 , винную кислоту $C_4O_6H_6$. Осаждение проводили при температуре 353 К в герметичных реакторах из молибденового стекла. Химическая реакция образования селенида индия при использовании селенокарбамида с учетом механизма разложения тио-, селеноамидов [3] может быть представлена в следующем виде:

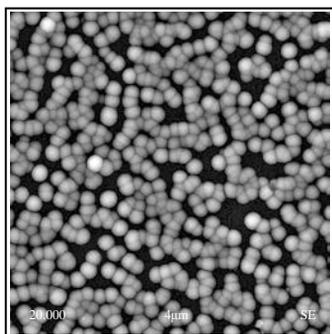


где L – лиганд, в частности, ионы винной кислоты $C_4O_6H_5^+$.

В результате гидрохимического синтеза с участием селенокарбамида на подложках из ситалла были получены слои толщиной до 300 нм, имеющие светло-красную окраску и хорошую адгезию. Проведенные рентгеновские исследования синтезированных на молибденовых подложках пленок показали, что они представляют собой In_2Se_3 , кристаллизующийся в гексагональной структуре с параметрами кристаллической решетки равными $a = 0.400$ нм, $c = 1.924$ нм (JCPDS 12-117). Об этом свидетельствуют дифракционные отражения от плоскостей (102), (103), (105) и (114) при углах 2θ , равных 27.187, 29.086, 34.771 и 48.971. Стоит отметить, что на рентгенограммах установлено также присутствие оксида молибдена MoO_3 (JCPDS 5-508), что связано с откликом от материала подложки.

Анализ РФЭ-спектров осажденных пленок показал, что основными элементами поверхностных слоев наряду с индием и селеном являются кислород и углерод, которые входят в состав поверхностных загрязнений. Принимая во внимание значительное содержание последних

на поверхности, можно заключить, что включение их, в первую очередь, происходит за счет образующихся оксидных фаз и поверхностных адсорбционных процессов.



На рисунке (слева) представлено микроизображение поверхности свежесозаженной пленки In_2Se_3 , синтезированной при 353 К. В обоих случаях отчетливо выражен нанокристаллический характер полученных слоев. На поверхности подложки равномерно распределены однородные по размеру геометрически правильные шарообразные частицы диаметром около 500 нм, которые при ближайшем рассмотрении состоят из сферических нанокристаллитов с размерами до 50 нм.

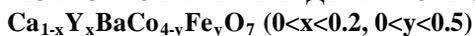
На рисунке (справа) представлено микроизображение поверхности пленки, синтезированной при 353 К. В обоих случаях отчетливо выражен нанокристаллический характер полученных слоев. На поверхности подложки равномерно распределены однородные по размеру геометрически правильные шарообразные частицы диаметром около 500 нм, которые при ближайшем рассмотрении состоят из сферических нанокристаллитов с размерами до 50 нм.

Для определения элементного состава микрокристаллитов была проведена растровая электронная микроскопия пленок с локальным EDX-анализом. Главным результатом элементного анализа присутствующих в них шарообразных частиц являются значения концентраций индия и селена, среднеарифметические величины которых составляют по всем исследованным точкам, соответственно 39.3 и 60.7 ат.%. Приведенные значения фактически отвечают соотношению этих элементов в триселениде индия In_2Se_3 и, таким образом, подтверждают изложенные выше данные рентгенофазового анализа и РФЭ спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00121).

1. Schulz D.L., Curtis C.J., Flitton R.A. et. al. // J. of Electr. Mat. 1998. V. 27, № 5. P. 433–437.
2. Pathan H.M., Kulkarni S.S., Mane R.S. et. al. // Mat. Chem. and Phys. 2005. V. 93. P. 16–20.
3. Markov V.F., Maskaeva L.N. // Rus. J.of Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 8. P. 1288–1293.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Д.И. Туркин, Г.В. Базуев

ИХТТ УРО РАН, Первомайская 91, Екатеринбург, 620990

Материалы RBaM_4O_7 в течение последнего десятилетия привлекают внимание исследователей ввиду высокой электрохимической активности, способности к обратимому поглощению кислорода и сложной магнитной структуры. Последнее время особое внимание уделяется оксиду $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ ввиду нетипичной для данного семейства материалов кристаллической и магнитной структуры - орторомбическая симметрия, пр. гр. $\text{Pbn}2_1$ и ферримагнетизм с $T_C=64$ К [1]. Недавно было показано, что материал $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ - мультиферроик II типа, демонстрирующий высокое значение индуцированной магнитным полем поляризации (8 мСм/м^2) [2]. Подобные материалы позволяют при помощи магнитного поля осуществлять управление электрической поляризацией и наоборот – приложением электрического поля управлять намагниченностью. В этой связи они могут найти широкое применение в различных областях техники, в т.ч. как датчики магнитного поля, новые типы памяти, устройства спинтроники.

Своеобразные свойства оксидов кобальта, как известно, определяются спиновым и зарядовым состоянием ионов кобальта. Этим обусловлена важность исследований направленных на выявление взаимосвязи между композиционным составом, кристаллической структурой и свойствами подобных материалов.

Проводимые в данной работе исследования можно разделить на два этапа. На первом предпринято легирование кобальтовой подрешетки оксида CaBaCoO_7 железом для выявления возможностей стабилизации низкотемпературного ферримагнетизма индуцирующего появление спонтанной поляризации. На втором этапе проводилось легирование подрешетки кальция иттрием в твердых растворах $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ для оценки влияния зарядового состояния ионов кобальта на кристаллическую и магнитную структуру материалов.

Структурный анализ твердых растворов $\text{CaBaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$, проведенный на основе данных рентгеновской дифракции при комнатной температуре показал, что замещение кобальтовой подрешетки железом приводит к сжатию тетраэдров CoO_4 тригонального слоя (темно-серые тетраэдры на рисунке) и преимущественному распределению железа в

данных позициях кобальта. При легировании кальциевой подрешетки иттрием, количество двухвалентного кобальта в структуре увеличивается. Исследование структуры твердых растворов $\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ и $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ показало, что тетраэдры CoO_4 , относящиеся к тригональному слою расширяются с увеличением количества иттрия, тогда как тетраэдры kagome слоя (светло-серые тетраэдры на рисунке) практически не меняются в размерах. Это позволяет предположить, что образование Co^{2+} происходит за счет ионов Co^{3+} тригонального слоя.

Таблица 1 – средние длины связей М-О, Å

	$\text{Ca}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$	$\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{BaCo}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$
x=0.25	Co1 (Т) 1.79	Co1 (Т) 1.86
	Co2 (К) 1.94	Co2 (К) 1.96
	Co3 (К) 1.94	Co3 (К) 1.95
	Co4 (К) 1.83	Co4 (К) 1.86
x=0.5	Co1 (Т) 1.62	Co1 (Т) 1.74
	Co2 (К) 2.04	Co2 (К) 1.96
	Co3 (К) 1.98	Co3 (К) 2.05
	Co4 (К) 1.88	Co4 (К) 1.92

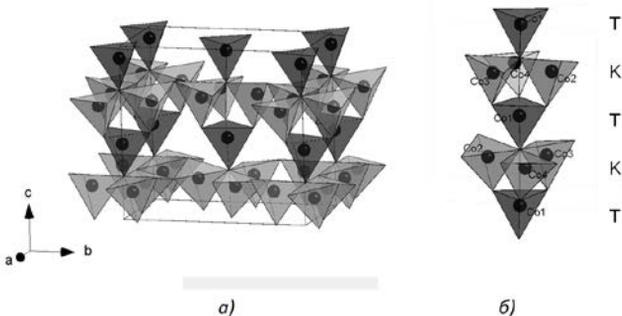


Рис.1. а) топология подрешетки кобальта $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ в пределах элементарной ячейки, б) взаимное расположение четырех позиций ионов кобальта, светлые тетраэдры образуют kagome – слой, темные - тригональный слой

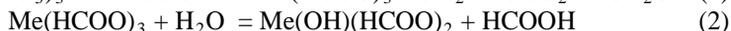
1. Caignaert V., Pralong V., Hardy V., Ritter C., Raevau B. // Phys. Rev. B 2010, V.81, 094417.
2. Johnson R.D., Cao K., Giustino F., Radaelli P.G. // Phys. Rev. B 2014, V.90, 045129.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$)

А.П. Тютюнник, В.Н. Красильников, И.В. Бакланова,
И.Ф. Бергер, В.Г. Зубков

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

Основные формиаты $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ и $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ интересны как потенциальные прекурсоры для получения нанодисперсных сесквиоксидов алюминия и галлия. Отсутствие в научной литературе сведений о структуре данных соединений определило цель настоящей работы как синтез и изучение их кристаллической структуры. В основу разработанной методики синтеза соединений были положены следующие реакции взаимодействия нитратов алюминия и галлия (Me) с муравьиной кислотой при нагревании [1]:

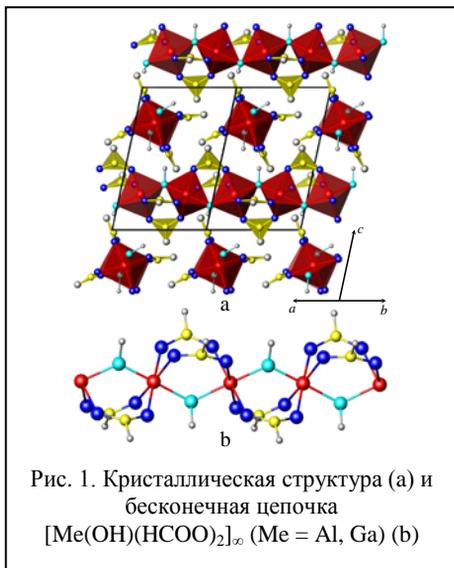


Здесь большая часть муравьиной кислоты расходуется на восстановление азота (V) в ионе NO_3^- до N_2 :



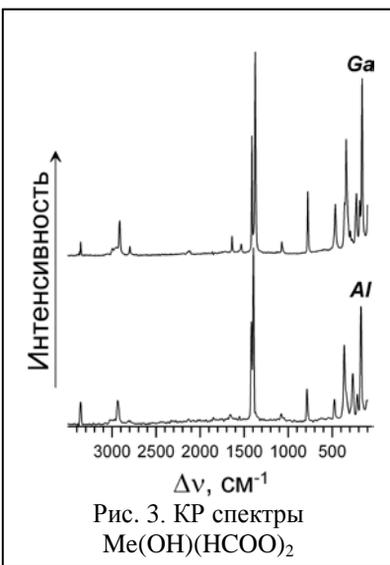
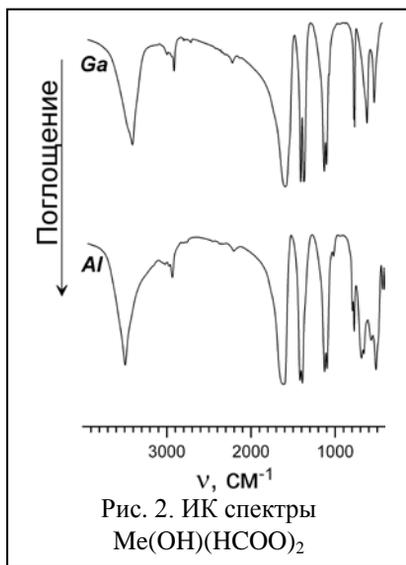
Дифрактограммы $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$, где $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$, были инди-

цированы в моноклинной сингонии (пр.гр. $C2$) с параметрами $a = 8.8629(2) \text{ \AA}$, $b = 9.9890(2) \text{ \AA}$, $c = 10.2413(1) \text{ \AA}$, $\beta = 106.223(1)^\circ$, $V = 870.58(3) \text{ \AA}^3$, и $a = 8.8774(1) \text{ \AA}$, $b = 10.3308(2) \text{ \AA}$, $c = 10.2809(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105.7603(8)^\circ$, $V = 907.42(2) \text{ \AA}^3$, соответственно. Кристаллическая структура определена и уточнена с использованием прямых методов, базируясь на данных порошковой рентгеновской дифракции с использованием программ EXPO2013 [2], и GSAS [3, 4]. Обнаружено, что кристаллическая решетка этих соединений (Рис. 1, ионы



(Al, Ga) обозначены красным цветом, кислород – синим в HCOO и голубым в OH , углерод – желтый, водород – серый) состоит из бесконечных цепочек $[\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2]_\infty$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$), ориентированных вдоль направлений $[-110]$ на $\frac{1}{4} c$ и $[110]$ на $\frac{3}{4} c$. Цепочки образованы из ионов металла, шестикратно координированных кислородом от двух HCOO и одной OH групп, причем, HCOO группы координируют соседние ионы металла в виде *syn-syn* мостика [5]. Между собой цепочки удерживают водородные связи.

Представленные на рис. 2 и рис. 3 колебательные спектры $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ полностью согласуются с идентичностью кристаллической структуры данных соединений и присутствием в ней ионов HCOO^- и OH^- . Валентным колебаниям связей O-H координированных металлом



гидроксид-ионов в ИК спектре $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ соответствует интенсивная полоса при 3494 cm^{-1} . Валентные колебания связей C-H в формиате-ионе проявляются в виде широкой полосы при 2937 cm^{-1} , деформационные колебания – в виде дуплета с максимумами поглощения при 1124 и 1095 cm^{-1} . Асимметричным валентным колебаниям связей C-O группы OSO отвечает очень интенсивная полоса при 1612 cm^{-1} , симметричные валентные колебания проявляются в виде интенсивного дуплета при 1419 и 1389 cm^{-1} . Расщепленная на две компоненты полоса с максимумами поглощения при 774 и 794 cm^{-1} соответствует ножничному колебанию OSO .

Интенсивные полосы, лежащие в области частот колебаний ниже 700 см^{-1} , относятся к валентным колебаниям связей Al-O. ИК спектр $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ отличается от спектра $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ лишь смещением полос в низкочастотную область. Причем наибольшим смещением (от 3494 см^{-1} до 3408 см^{-1}) характеризуется полоса, отвечающая валентным колебаниям связей O-H в гидроксид-ионе. Подобное смещение линий в низкочастотную область наблюдается и в КР спектре $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$. Особенность КР спектров основных формиатов алюминия и галлия заключается в сильном проявлении частот симметричных валентных колебаний C-O группы OCO – очень интенсивные расщепленные на две компоненты линии с максимумами при $1417, 1394\text{ см}^{-1}$ (Al) и $1411, 1373\text{ см}^{-1}$ (Ga).

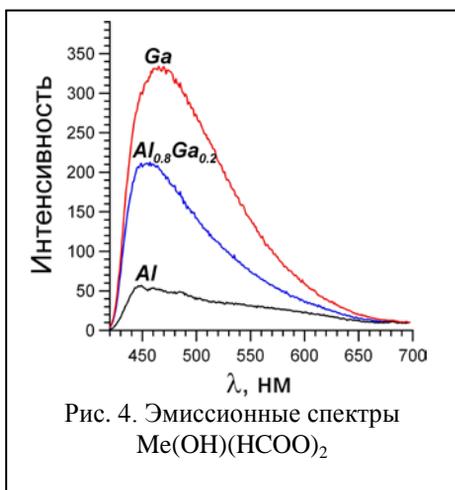


Рис. 4. Эмиссионные спектры $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$

Представленные на рис. 4 эмиссионные спектры $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$) и твердых растворов $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$, где $x = 0.2$, характеризуются интенсивной широкой эмиссией с максимумом линии при $440\text{--}470\text{ нм}$, распространяющейся вплоть до ближней инфракрасной области. При выбранной длине волны возбуждения ($\lambda = 285\text{ нм}$) эти образцы имеют яркое светлоголубое свечение, интенсивность которого многократно возрастает при переходе от

соединения алюминия к соединению галлия. Кроме того, максимум линии в эмиссионном спектре $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ заметно смещается в длинноволновую область относительно максимумов линий в спектрах $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ и твердых растворов состава $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$.

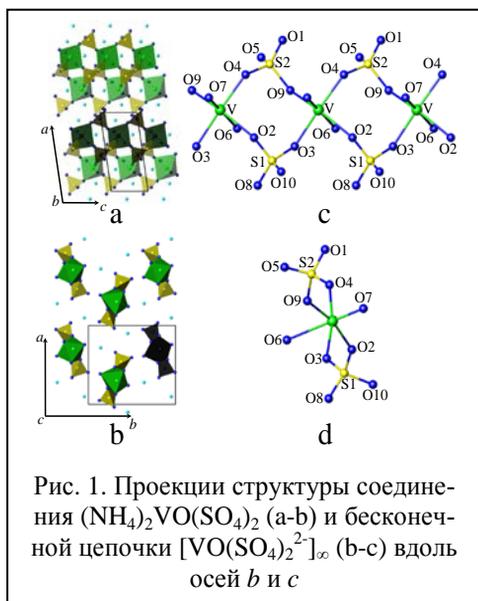
1. Krasilnikov V.N., Baklanova I.V., Gyrdasova O.I., Mendelev Communication. 2015. V. 25. P. 209-210.
2. Altomare A., Cuocci C., Giacobazzo C., et al. // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. P. 1231-1235.
3. Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210-213.
4. Larson A.C., Von Dreele R.B. "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).
5. Martin R.L., Waterman H. // J. Chem. Soc. 1959. P. 1359-1370.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ И $\text{Pb}_2\text{Cd}_2(\text{V}_3\text{O}_{10})(\text{VO}_4)$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЯМЫХ МЕТОДОВ

А.П. Тютюнник, В.Н. Красильников, В.Д. Журавлев,
Н.И. Лобачевская, И.В. Бакланова

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

Кристаллическая структура сложных соединений ванадия(IV) - $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ и ванадия(V) - $\text{Pb}_2\text{Cd}_2(\text{V}_3\text{O}_{10})(\text{VO}_4)$ определена и уточнена с использованием прямых методов, базируясь на данных порошковой рентгеновской дифракции с использованием программного пакета EXPO2013 [1]. Окончательное уточнение структуры выполнено с использованием программы GSAS [2-3].



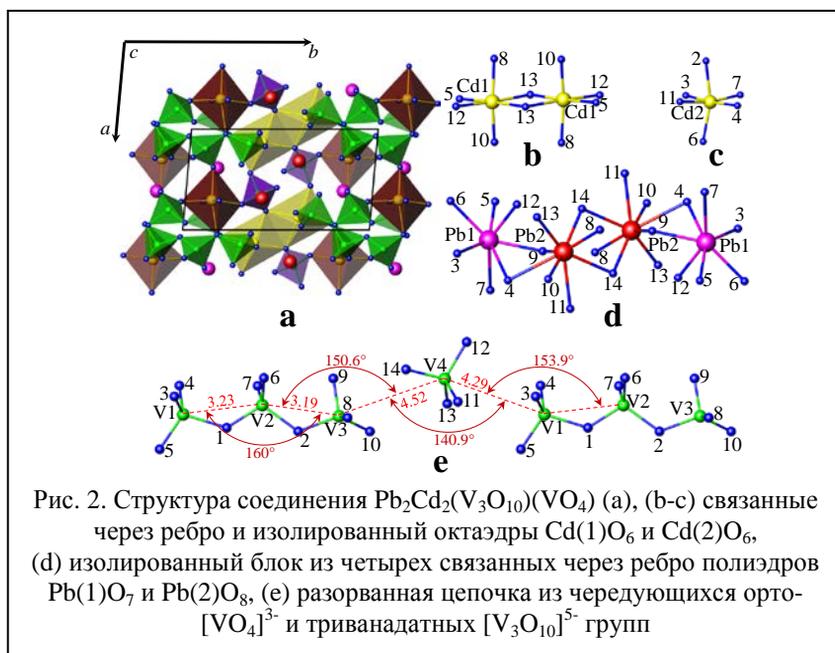
Рентгенограммы соединений $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Pb}_2\text{Cd}_2(\text{V}_3\text{O}_{10})(\text{VO}_4)$ были индцированы в моноклинной и триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки

$$\begin{aligned}
 a &= 9.5666(1) \text{ \AA}, \\
 b &= 10.9873(1) \text{ \AA}, \\
 c &= 4.65044(4) \text{ \AA}, \\
 \beta &= 98.6281(5), \\
 V &= 483.283(9) \text{ \AA}^3 \text{ и} \\
 a &= 7.03813(6) \text{ \AA}, \\
 b &= 12.9085(1) \text{ \AA}, \\
 c &= 6.99961(5) \text{ \AA}, \\
 \alpha &= 90.7265(5), \\
 \beta &= 96.3789(5), \\
 \gamma &= 94.9530(6)
 \end{aligned}$$

$V = 629.470(8) \text{ \AA}^3$ соответственно.

Обнаружено, что решетка $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ (Рис. 1) состоит из бесконечных цепочек $[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]_{\infty}^{2-}$, ориентированных вдоль оси c . Цепочки образованы из октаэдров VO_6 , связанных через вершины двумя мостиковыми тетраэдрами SO_4 . Между собой цепочки связаны ионами $(\text{NH}_4)^+$.

Кристаллическая структура $\text{Pb}_2\text{Cd}_2(\text{V}_3\text{O}_{10})(\text{VO}_4)$ (Рис. 2) содержит необычные для ванадатов разорванные цепочки, состоящие из чередующихся вдоль направления $[011]$ одиночных ортованадатных групп $[\text{VO}_4]^{3-}$ и линейных триванадатных групп $[\text{V}_3\text{O}_{10}]^{5-}$. Подобная комбинация строенных тетраэдрических групп $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ и одиночных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ была обнаружена в $\text{Ho}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [4]. Однако, в отличие от силиката гольмия, в котором ионы редких земель имеют восьмикратное кислородное окружение, в $\text{Pb}_2\text{Cd}_2(\text{V}_3\text{O}_{10})(\text{VO}_4)$ одна из двух независимых позиций ионов кадмия имеет координацию двух связанных через ребро октаэдров, а другая изолированного октаэдра. Кислородное окружение двух позиций ионов свинца можно описать как блоки из связанных через ребро полиэдров $\text{Pb}(1)\text{O}_7$ и $\text{Pb}(2)\text{O}_8$.



1. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., et al. // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. P. 1231-1235.
2. Toby B.H. // J. Appl. Crystallogr. 2001. V. 34. P. 210–213.
3. Larson A.C., Von Dreele R.B. "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).
4. Felsche J. // Naturwiss. 1972. V. 59. P. 35–36.

**ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ КАТИОНОВ В
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОБАЛЬТИТАХ $GdBaCo_2O_{5+\delta}$,
ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ
АБСОБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

М.С. Удинцева¹, В.В. Месилов², В.Р. Галахов², Б.А. Гижевский²,
С.Н. Шамина², С.В. Наумов², С.В. Телегин²

¹*Уральский государственный университет путей сообщения УрГУПС,
ул. Колмогорова, 66, Екатеринбург, 620034*

e-mail: Udintseva_m@mail.ru

²*Институт физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН,
ул. С.Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990*

Кобальтиты $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ характеризуются слоистой кристаллической структурой и показывают ряд структурных и магнитных переходов. Ионы кобальта могут находиться в различных валентных и спиновых состояниях [1,2]. Содержание кислорода δ контролирует смешанное валентное состояние и определяет координацию (пирамидальную или октаэдрическую) ионов кобальта. Дефекты по кислородной подрешетке определяют электрические, магнитные и структурные свойства [3,4].

Наноструктурированные высокоплотные керамики $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ получены из исходных крупнозернистых образцов методом интенсивной пластической деформации путем одноосного сжатия, а также посредством деформации сдвига под давлением до 7 ГПа. Для этих целей использовали пресс и наковальни Бриджмена. Рентгенофазовый анализ не показал наличие новых фаз в этих кобальтитах в наноструктурированном состоянии.

Рентгеновские абсорбционные спектры кобальтитов $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY II в режиме полного выхода фотоэлектронов. Атомные мультиплеты рентгеновских абсорбционных спектров рассчитаны с учетом кислородного окружения ионов кобальта и расщепления кристаллическим полем [5].

На рисунке 1 показаны рентгеновские абсорбционные $Co L_{2,3}$ -спектры $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ в исходном и наноструктурированном состояниях. Разностный спектр, полученный вычитанием из спектра наноструктурированного образца спектра исходного образца, практически идентичен спектру CoO , у которого ионы находятся в состоянии окисления Co^{2+} , а также вычисленному атомному

мультиплету для Co^{2+} -ионов в кислородном октаэдрическом окружении с параметром расщепления кристаллическим полем $10Dq = 1.2 \text{ eV}$.

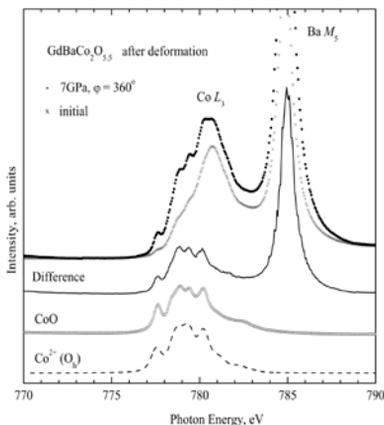


Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные $\text{Co } L_{2,3}$ -спектры монокристаллического CoO , исходного и наноструктурированного $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, полученного при деформации 7 GPa , $\varphi = 360^\circ$

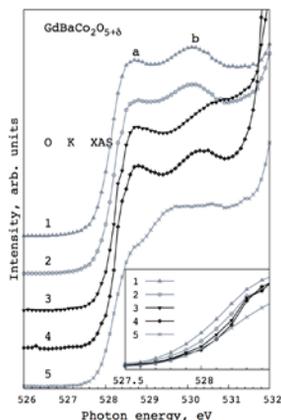


Рис. 2. Рентгеновские абсорбционные $\text{O } K$ -спектры исходного, дефектных и наноструктурированных кобальтитов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. (см. текст)

Таким образом интенсивные пластические деформации приводят к изменению зарядового состояния части ионов кобальта и появлению Co^{2+} ионов в наноструктурированном кобальтите лития. Предполагая, что в исходном образце ионы кобальта трёхвалентны, получаем, что в наноструктурированном кобальтите, полученном деформацией с параметрами 7 GPa , $\varphi = 360^\circ$, в приповерхностном слое образца ионы кобальта Co^{2+} и Co^{3+} находятся в приблизительно одинаковом соотношении.

На рисунке 2 показаны рентгеновские абсорбционные K -спектры кислорода дефектных и наноструктурированных кобальтитов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, характеризующие электронную плотность незанятых $2p$ состояний кислорода: 1 – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.55}$; 2 – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ после деформации при давлении 7 GPa ; 3 – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ после деформации

при давлении 7 GPa и угле поворота наковальни $\varphi = 360^\circ$; 4 – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (исходный); 5 – $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.1}$. На вставке приведены те же спектры в области энергий вблизи края поглощения. Интенсивность в припороговой области O K-спектров уменьшается с ростом степени деформации, что означает уменьшение содержания кислорода и, как следствие, появление в этих кобальтитах ионов Co^{2+} .

Результаты работы свидетельствуют об эффективности методов рентгеновской спектроскопии для исследования воздействия интенсивных пластических деформаций на оксиды на начальной стадии процесса, когда стандартные методы рентгеновской дифракции еще не детектируют образование новых фаз. Найденные закономерности влияния пластической деформации на зарядовые состояния ионов кобальта в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ могут быть использованы для управления технологическими процессами получения наноструктурированных образцов. Некоторое различие между результатами рентгеновской дифракции и рентгеновского поглощения следует отнести к различию между объемом и поверхностью наноструктурированных кобальтитов.

Таким образом, метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии успешно применен для исследования зарядовых состояний ионов кобальта в наноструктурированных сложных оксидах $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Установлено, что в нанокерамике $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ после кручения под давлением часть ионов кобальта понижает состояние окисления от Co^{3+} до Co^{2+} .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Электрон», проект №01201463326), при частичной поддержке программы УрО РАН (проект № 15-9-2-7). Измерения рентгеновских спектров выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-02-00577) и двухсторонней программы «Российско-Германская лаборатория на BESSY».

1. M.Burriel, M.Casas-Cabanas, J.Zapata et al. Chem.Mater. 22, 5512 (2010).
2. S.Bao, C.Ma, G.Chen et al. Sci Rep. 46 4726 (2014).
3. A.A.Taskin, A.N.Lavrov and Y.Ando, and M.A.G.Aranda. Phys. Rev. B 65, 180405 (2002).
4. V.V.Mesilov, V.R.Galakhov, B.A.Gizhevskii et al. Electr. Spectr. Rel. Phen. 185, 598 (2012).
5. E.Stavitski, F.M.F. de Groot. Micron 41, 687 (2010).

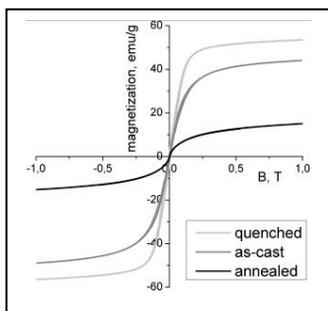
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AlCoCrFeNi

Н.С. Упорова¹, В.А. Быков², С.В. Пряничников², С.А. Упоров²,
В.А. Михайлов¹, А.А. Палицына¹.

¹УрГПУ, просп. Космонавтов, 26, Новосибирск, 630090

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

Среди многообразия металлических систем высокоэнтропийные сплавы занимают особое место благодаря их специфической кристаллической структуре и уникальным физико-химическим свойствам. Эти новые материалы демонстрируют высокую механическую прочность, жаростойкость, уникальное сопротивление химической коррозии, износостойкость и термическую стабильность и



могут конкурировать с лучшими традиционными сплавами специального назначения. В данной работе проведен анализ кристаллической структуры, а также теплофизических и электронных характеристик образцов эквивалентного сплава AlCoCrFeNi, подвергнутых различной термической обработке. Полученные материалы представляли собой двухфазные твердые растворы с ОЦК и ГЦК структурами. Выявлено, что термообработка приводит к заметным вариациям в соотношении фаз (ГЦК-фазы с 10 до 60 %), а также в параметрах кристаллических решеток. Все синтезированные сплавы являются магнитомягкими ферромагнетиками с точками Кюри около 897 К. Выявлено, что термическая обработка материалов приводит к радикальным изменениям их магнитных характеристик, см. Рисунок. Все изученные образцы, подобно полуметаллам, демонстрируют ультранизкие значения электрической и тепловой проводимости. Установлено, что фононный вклад в тепловой транспорт, выделенный с помощью закона Видемана-Франца, достигает 50 %, что свидетельствует о сильной дефектности кристаллической структуры изученного высокоэнтропийного сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00619 мол_a).

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ LiMPO_4

Н.В. Урусова¹, М.А. Сёмкин¹, Ю.А. Барыкина^{1,2}, Х. Сим³,
Д.Г. Келлерман², А.Н. Пирогов^{1,4}

¹*ИЕН УрФУ, просп. Ленина, 51, Екатеринбург, 620083*

²*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990*

³*СНУ, 19 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Сеул, 151-747*

⁴*ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990*

Литиевые ортофосфаты переходных элементов LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) обладают рядом интригующих свойств. Эти материалы рассматриваются в настоящее время, как перспективные катодные материалы для литий-ионных батарей [1]. В тоже время они представляют интерес с точки зрения фундаментальной физики, как мультиферроики, как прототип изоструктурной группы антиферромагнетиков и т. д. В этой связи синтез однофазных образцов литиевые ортофосфаты, особенно, монокристаллов является одной из важных задач. Монокристаллические образцы по сравнению с поликристаллическими обладают меньшим напряжением, высокой чистотой, наличием меньшего числа межзеренных границ. Монокристаллы идеально подходят для экспериментального изучения анизотропии литий-ионной проводимости, анизотропии магнитных и электронных структур, благодаря тому, что исключается вклад от несовершенства межзеренных границ. Конечно, для изучения физических и электрохимических свойств важно синтезировать кристаллы достаточно большого размера.

Цель нашей работы заключалась в получении монокристаллов LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) и изучении их структурных свойств.

Монокристаллы выращены по флюсовой технологии в Институте химии твердого тела УрО РАН (Россия). Мы усовершенствовали метод флюсовой технологии, описанный в литературе. Это позволило нам существенно сократить время роста монокристаллов по сравнению с длительностью синтеза, примененного в [2, 3]. В качестве флюса мы использовали LiCl .

Структурная аттестация монокристаллических образцов была проведена с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения (BRUKER, Advance D8). Кроме того, были получены рентгенограммы размолотых (поликристаллических) образцов в геометрии по Бреггу-Брентано. Использовалось Cu K_α излучение $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Расчет рентгенограмм выполнен с применением полнопрофильного анализа, методом Ритвельда в пакете программ «Fullprof» [4].

Определение кристаллографических осей монокристаллов выполнено с применением Лауэ дифрактометра TRY-IP-YGR (TRY SE) с напряжением рентгеновской трубки 30 кВ и током 20 мА. Время экспозиции составляло 3 минуты, размер изображения был равен $80 \times 120 \text{ мм}^2$. Расчет Лауэграмм выполнен в программе OrientExpress 3.4. Разориентация кристаллографических осей в образцах составила не более 3° .

На рисунке приведены экспериментальные рентгенограммы поликристаллических образцов $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ (рис. 1а), $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ (рис. 1б) и LiNiPO_4 (рис. 1с); штрихами показаны угловые положения Брэгговских рефлексов. Все рефлексы на рентгенограммах описываются орторомбической пространственной группой $Pnma$, дополнительных рефлексов не обнаружено. Это подтверждает вывод об однофазном состоянии монокристаллов. Наши данные хорошо согласуются с приведенными в литературе, например, для LiNiPO_4 [5].

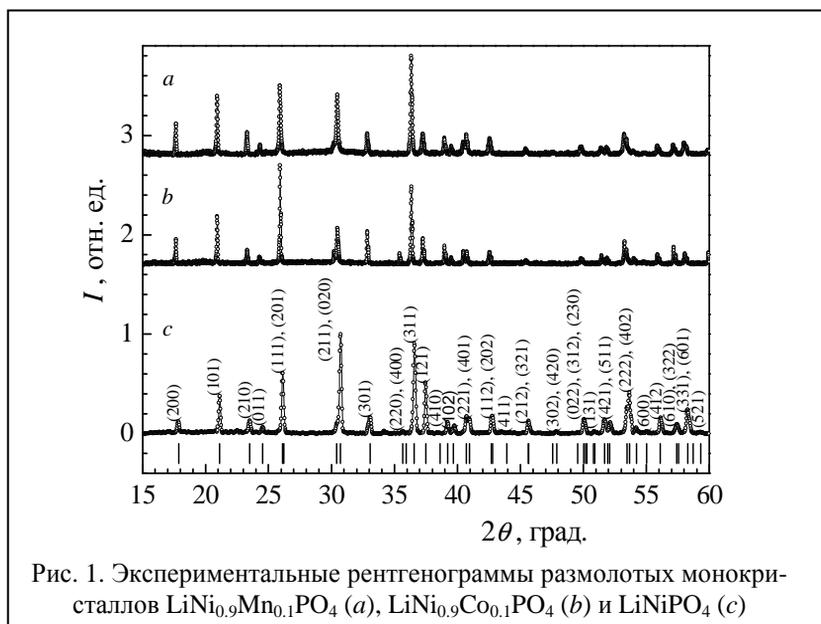


Рис. 1. Экспериментальные рентгенограммы размолотых монокристаллов $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ (а), $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ (б) и LiNiPO_4 (с)

В элементарной ячейке LiMPO_4 ионы Li занимают позицию 4а в октаэдрах LiO_6 ; ионы 3d-переходного металла – 4с в октаэдрах MO_6 , которые связаны с тетраэдрами PO_4 ионов Р, размещенных в позиции 4с. Ионы О располагаются в позициях 4с и 8d. В таблице приведены длины ребер элементарной ячейки LiMPO_4 (M = Ni, Co, Mn). При ча-

стичном замещении ионов Ni ионами Co или Mn отмечается рост параметров a , b и уменьшение параметра c .

Таблица. Параметры элементарной ячейки LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)

Состав	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
LiNiPO_4	10.0417(9)	5.8585(5)	4.6832(5)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$	10.0464(22)	5.8608(13)	4.6805(12)
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$	10.0540(6)	5.8640(4)	4.6802(3)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт с Уральским федеральным университетом № 1362) и программой «Поток» № 01201463334.

1. Pan X.-L., Xu C.-Y., Hong D. et al. // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 87. P. 303–308.
2. Fomin V.I., Gnezdilov V.P., Kurnosov V.S. // *FNT*. 2002. V. 28. P. 288–296.
3. Tian W., Li J., Lynn J.W. // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. P. 184429-1–184429-6.
4. Rodriguez-Corvajal J. // *Phys. B*. 1993. V. 192. P. 55–69.
5. Abrahams I., Easson K.S. // *Acta Cryst. C*. 1993. V. 49. P. 925–926.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ $\text{HfB}_2\text{-SiC}$

А.В. Уткин, Д.А. Банных, В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

Диборид гафния относится к классу ультравысокотемпературной керамики благодаря одной из самых высоких температур плавления (более 3200°C) и высокой стойкости к окислению. Несмотря на перспективный набор свойств, объемная керамика и покрытия на основе диборида гафния, как и большинство керамических материалов, обладают хрупкостью, которая увеличивается с ростом температуры. Поэтому, в настоящее время в литературе существует большое количество работ, касающихся поиска оптимальных композиций и условий синтеза для улучшения механических свойств керамики на основе тугоплавких боридов [1].

В последнее время в литературе появилось несколько работ, посвященных защитным покрытиям на основе тугоплавких боридов, однако, многие исследователи столкнулись с рядом проблем, основной из которых является получение плотного покрытия с низкой пористостью [2].

Основной целью данной работы являлось установление взаимосвязи между условиями формирования покрытий, такими как параметры предварительной механической обработки и режим термообработки на свойства покрытий, такие как температура спекания, плотность и окислительная устойчивость.

Для установления зависимости структуры и свойств покрытий от условий синтеза было изучено влияние состава и степени дисперсности исходных шликеров и суспензий на фазовый состав, морфологию, микроструктуру покрытий, их адгезионные свойства и плотность. Состав, структура и свойства покрытий были изучены комплексом современных физико-химических методов анализа, таких как электронная микроскопия высокого разрешения, рентгенофазовый анализ, спектроскопические методы и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00717).

1. M. M. Opeka, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski / J. Mater. Sci. 39. 2004. 5887-5904
2. S. Tang, J. Deng, S. Wang, W. Liu, K. Yang / Mater. Sci. Eng.: A 465. 2007. 1-7.

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РЯДУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$

Е.А. Филонова, Л.С. Скутина, А.А. Мельникова, И.Л. Иванов,
К.В. Гржегоржевский¹

*ГОУ ВО Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19,
Екатеринбург, 620002*

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются электрохимическими устройствами нового поколения, которые преобразуют химическую энергию топлива непосредственно в электрическую с очень низким загрязнением окружающей среды. Большинство разработанных ТОТЭ состоят из тонкого электролита YSZ и металлокерамики Ni-YSZ в качестве анода. Эти материалы имеют хорошие электрохимические характеристики с чистым H_2 в качестве топлива. Однако, если использовать углеводородное топливо, то, как показывают исследования, они начинают деградировать в CO_2 и являются неустойчивыми к отравлению серой, так как уже малые количества H_2S в анодном канале приводят к химической деградации как электролитной части, так и металлической. Таким образом, существует необходимость в разработке новых анодных материалов ТОТЭ с достаточным угольным сопротивлением и хорошей терпимостью серы для прямого электрохимического окисления углеводородного топлива. Такими свойствами обладают сложные оксиды со структурой двойного перовскита $\text{A}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$).

В связи с несомненной актуальностью исследований по разработке новейших анодных материалов для ТОТЭ в настоящей работе было проведено изучение условий получения и кристаллической структуры сложных оксидов на основе Mg-допированного $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ с целью выявления оптимального состава, удовлетворяющего требованиям, налагаемым на анодные материалы в ТОТЭ.

Порошковые образцы $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$; $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$; $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ были получены методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Рентгенографические исследования образцов проведены на дифрактометре ДРОН-2, снабжённом высокотемпературной приставкой HDK S1 (Edmund Buechler GmbH). Уточнение параметров кристаллической структуры было проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*.

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что образец $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ содержал примесные фазы SrMoO_4 и MgO в

количестве 5 масс. %, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ содержал примесную фазу MgO , а $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ содержал фазу SrMoO_4 на уровне 1.4 масс. %. Основная фаза в образцах $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ описывалась тетрагональной ячейкой ($I4/m$), изоструктурной $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$. Сложный оксид состава $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ описывался в рамках триклинной решетки ($\bar{1}\bar{1}$), изоструктурной $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$.

Согласно данным рентгеновской порошковой дифракции при 300 К были рассчитаны параметры элементарных ячеек оксидов ряда $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ и построены их концентрационные зависимости. Анализ концентрационной зависимости объёма элементарной ячейки твёрдых растворов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ позволяет сделать вывод, что допирование оксида $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ по подрешётке никеля магнием приводит к увеличению объёма элементарной ячейки, что легко объяснимо размерным эффектом.

Ранее было установлено, что образец $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ претерпевает кристаллоструктурный фазовый переход из тетрагональной решетки в кубическую при температуре около 513 К [1]. По сравнению с температурой кристаллоструктурного перехода базового оксида $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ (508 К), температура аналогичного перехода $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ несколько возросла, то есть тетрагональные искажения перовскитной структуры у $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ снимаются при чуть более высокой температуре, чем у $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ [2].

Анализ высокотемпературных рентгенограммы, полученной при температуре 493 К, позволил установить, что при данной температуре $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ обладает тетрагональной ($I4/m$) перовскитоподобной структурой, а анализ рентгенограмм, полученных при температурах 523, 553, 593, 723, 873 К, позволил установить, что при данных температурах $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ обладает кубической ($Fm\bar{3}m$) перовскитоподобной структурой.

Анализ температурных зависимостей параметров и объёма элементарной ячейки для $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ в интервале $298 \leq T, \text{K} \leq 873$, показал, что при $T \sim 523$ К параметры тетрагональной фазы $a\sqrt{2}$ и c становятся равными, что соответствует существованию фазового перехода I рода – переходу структуры $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ из тетрагональной в кубическую при температуре около 523 К. Видно, что по сравнению с температурой кристаллоструктурного перехода оксида $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ (513 К), температура аналогичного перехода $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ возросла, то есть тетрагональные искажения перовскитной структуры у $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ снимаются при ещё более высокой температуре, чем у $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$.

Анализ высокотемпературных рентгенограмм $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ позволил установить что при температуре 493 К состав обладает тетрагональной ($I4/m$), а при температурах 513, 533, 553, 573, 643, 723, 873 К - кубической решеткой ($Fm\bar{3}m$). Анализ температурных зависимостей параметров и объёма элементарной ячейки для $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ в интервале $298 \leq T, \text{K} \leq 873$, показал, что параметры триклинной фазы a и b становятся равными при $T \sim 493$ К, а параметры тетрагональной фазы $a\sqrt{2}$ и c – при $T \sim 513$ К, что соответствует существованию фазовых переходов I рода – переходу структуры $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ сначала из триклинной в тетрагональную, а затем из тетрагональной в кубическую.

При сравнении полученных результатов, следует отметить, что температуры фазовых переходов из тетрагональной структуры в кубическую для $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ совпадают. Если же сравнивать $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ с изоструктурным $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$, то согласно работе [3], $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ претерпевает переход из триклинной решетки в кубическую при 550 К, минуя тетрагональную структуру.

Для успешной эксплуатации топливного элемента необходимо соответствие в термическом расширении электродных материалов и материала электролита. Вычисленный усреднённый в температурном интервале $300 \leq T, \text{K} \leq 873$ линейный коэффициент термического расширения (ЛКТР) для образца $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ по данным высокотемпературной рентгеновской дифракции составил $13.5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [1]. Усреднённый в температурном интервале $300 \leq T, \text{K} \leq 873$ ЛКТР для образца $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$ составил $13.1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Усреднённый в температурном интервале $533 \leq T, \text{K} \leq 873$ ЛКТР для образца $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{MoO}_6$ составил $13.7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Анализируя полученные значения ЛКТР и данные по ЛКТР соединений, традиционно используемых в качестве электролитов для ТОТЭ, можно сделать вывод, что сложные оксиды $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ являются вполне приемлемыми материалами для их использования в качестве анодов в ТОТЭ.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России.

1. Filonova E.A., Dmitriev A.S, Pikalov P.S. et al. // J. Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 365–369.
2. Filonova E.A., Dmitriev A.S. // J. Euras. Chem.-Tech. 2012. V. 14. P. 139–145.
3. Marrero-López D., Penã-Martínez J., Ruiz-Morales J. C. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 1027–1034.

СИНТЕЗ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ 5CaO·4MeO·(VO₄)₆, Me=Mg, Zn.

А.Н. Хазиева¹, А.С. Толкачева^{2,3}, С.Н. Шкерин³

¹ УрФУ, им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Куйбышева 48, Екатеринбург, 620026

² УрФУ, им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина
ул. Мира 28, Екатеринбург, 620049

³ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

В 1935 году был обнаружен и описан минерал берцелиит – арсенат кальция и магния - (Ca,Na)₃Mg₂As₃O₁₂ [1], позже был найден его структурный аналог ванадат, названный палезонаитом (Ca₂Na)Mn₂V₃O₁₂ [2]. Перечисленные минералы относятся к одной группе гранатов с кубической симметрией Ia3d. В 1992 году был описан ванадат состава 5CaO·3MgO·ZnO·(VO₄)₆, который был отнесен к той же группе

гранатов, но имел симметрию $I\bar{4}3d$ [3]. Авторами проводится аналогия в структуре между полученным соединением и перечисленными минералами. Основу этой структуры составляют тетраэдры VO₄ и сильно деформированные многогранники CaO₈, соединенные с ребрами тетраэдров VO₄. Интерес к соединению 5CaO·3MgO·ZnO·(VO₄)₆ с кристаллохимической точки зрения вызван наличием у катионов Ca²⁺ редко встречающейся кубической координации. Какие-либо характеристики этого сложного ванадата в мировой литературе не изучены, однако его необычная структура может привести к возникновению неординарных свойств. Первым шагом в нашем исследовании явилось получение однофазных образцов составов 5CaO·3MgO·ZnO·(VO₄)₆ и Ca₃Mg₂V₃O₁₂. Образцы были синтезированы методом разложения водных солевых растворов с последующей термообработкой. Исходными реактивами были: CaCO₃ (ХЧ), MgCO₃ (ОСЧ), (NH₄)VO₃ (ЧДА), цинковая пыль Zn, муравьиная кислота (ЧДА). Навески исходных реактивов в стехиометрическом соотношении растворили в муравьиной кислоте, добавили дистиллированной воды и выпаривали до образования сухого порошка на дне. Прокаливали полученный порошок при температуре 600 °С в течение часа (порошок становился ярко желтым). Окончательную термообработку проводили в

алундовых тиглях в засыпке из порошка того же состава, что и обжигаемая таблетка. До 500 °С нагревали со скоростью 200 °С/час, затем до 970 °С со скоростью 10 °С/час и затем до 975 со скоростью 1 °С/час. При окончательной температуре термообработки выдерживали составы в течение трех суток (72 часа) в атмосфере воздуха, который подавали внутрь печи с помощью помпы. Аттестация полученных образцов проведена при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku DMAX-2200/PC в CuK α -излучении. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) снимали с использованием микроскопа-спектрометра Renishaw 1000 в зеленом (514,5 нм) излучении: мощность лазера 20 мВт, область используемых волновых чисел от 100 до 4000 см $^{-1}$, время интегрирования 30 с. Полученные образцы согласно РФА являются однофазными.

Для граната Ia-3d полное колебательное представление является следующей суммой колебательных внутрикристаллических и молекулярных мод:

$$\Gamma = 3A_{1g} + 5A_{2g} + 8E_g + 14F_{1g} + 14F_{2g} + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 10E_u + 17F_{1u} + 16F_{2u} \text{ [Колесов].}$$

Полученные КРС спектры образцов приведены на рисунках 1 и 2.

При сравнении колебательных спектров 5CaO·3MgO·ZnO·(VO $_4$) $_6$ и Ca $_3$ Mg $_2$ V $_3$ O $_{12}$ показано, что кальций в соединении 5CaO·3MgO·ZnO·(VO $_4$) $_6$ имеет координационное число 8. Ванадий образует в соединении тетраэдрические группировки, а магний и цинк – октаэдрические. Полученные данные согласуются с данными рентгеноструктурного анализа [3].

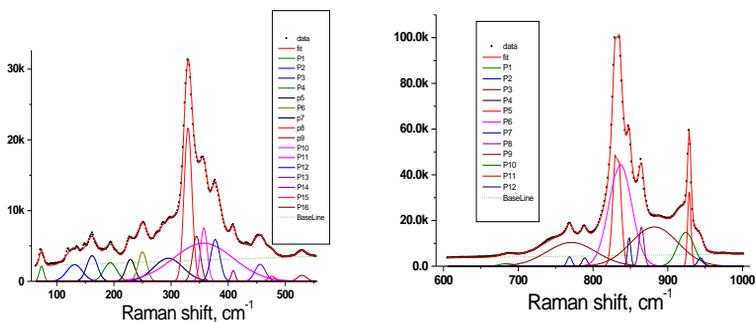


Рис. 1. КРС спектры образца Ca $_3$ Mg $_2$ V $_3$ O $_{12}$

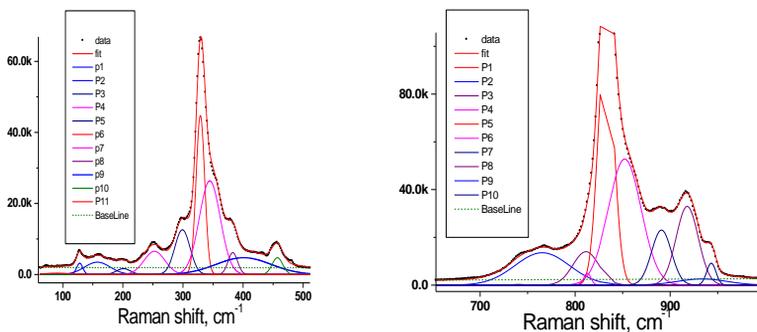


Рис. 2. КРС спектры образца $5\text{CaO}\cdot 3\text{MgO}\cdot \text{ZnO}\cdot (\text{VO}_4)_6$

Работа проведена при использовании оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» при Институте Высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

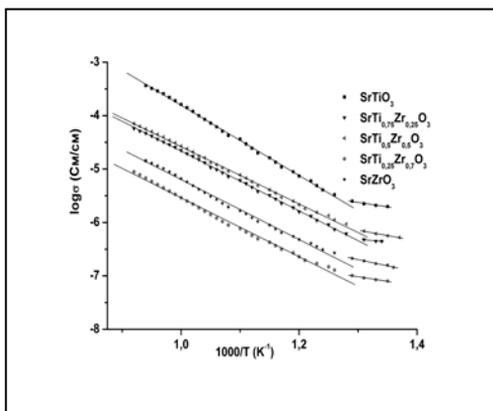
1. Bubeck W, Machatschki F. (1935); Z. Kristallogr. 90. 44-50.
2. Basso, R. (1987) The crystal structure of palenzonaite, a new vanadate garnet from Val Graveglia (Northern Apennines, Italy). Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 136–144.
3. Hk. Müller-Buschbaum, M. Postel // Z. Anorg. Allg. Chem. 1992. V. 615. P. 101-103.

СИНТЕЗ $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ГОРЕНИЕМ РАСТВОРОВ С ГЛИЦИНОМ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Ш.М. Халиуллин, Л.В. Ермакова, В.Г. Бамбуров

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

Метод горения растворов, впервые примененный J.J. Kingsley и K.C. Patil в 1988 году, является быстрым и эффективным способом синтеза простых и сложных оксидов [1]. Кристаллическая структура цирконата кальция формируется уже после прокаливания при 1100 °С [2]. Твердые растворы перовскитов, в частности $\text{SrTiO}_3 - \text{SrZrO}_3$, являются одними из наиболее перспективных материалов для протонных проводников [3]. Однако при твердофазном методе получения их кристаллическая структура формируется только после длительного обжига при 1600 °С [3]. Поэтому для снижения температуры прокаливания был проведен синтез соединений цирконата-титаната стронцием методом горения растворов с последующим исследованием их электропроводности.



Однако при твердофазном методе получения их кристаллическая структура формируется только после длительного обжига при 1600 °С [3]. Поэтому для снижения температуры прокаливания был проведен синтез соединений цирконата-титаната стронцием методом горения растворов с последующим исследованием их электропроводности.

водности.

Для синтеза перовскитоподобных твердых растворов $\text{SrTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$) использовали $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, глицин и готовые растворы титанила и цирконила азотнокислых. Навеску $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ растворяли в воде, приливали соответствующие количества растворов титанила и цирконила и после перемешивания добавляли глицин ($\Phi = 0.8$). Раствор нагревали в фарфоровой чашке на электроплитке до окончания процесса, образованию порошка белого цвета предшествовало появление вязких пузырей и их обугливание. Продукт отжигали в печи с постепенным подъемом температуры, начиная с 400 °С. После прокаливания при 1250 °С формировалась кристаллическая структура данных соединений. Для измерения электропроводности путем прессования при давлении 200 МПа и спекании при 1350 °С были изготовлены таблетки-

рованные образцы. Затем на основании цилиндрических образцов были нанесены серебряные электроды. Измеренные значения полной электропроводности на воздухе в диапазоне температур 460-800 °С для каждого состава приведены на графике. Наилучшие характеристики получены для керамики из титаната стронция. А наименьшие значения зафиксированы для керамики SrZrO₃.

Синтез SrTi_xZr_{1-x}O₃ методом горения растворов позволяет снизить температуры обжига на 350 °С по сравнению с твердофазным методом. Значения электропроводностей цирконатов-титанатов стронция находятся в том же диапазоне, что и проводимости керамики аналогичных составов, полученных из порошков, синтезированных другими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта фундаментальных исследований УрО РАН № 0397 – 2015 – 0012.

1. Kingsley J.J. and Patil K.C. // Materials Letters, 1988. Vol. 6, No. 11-12. P. 427–432.
2. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., and Ermakova L.V. // Physics of Atomic Nuclei. 2015. Vol. 78. No. 12. P. 1382–1388.
3. Bera J., Rout S.K. // Materials Research Bulletin. 2005. Vol. 40. P. 1187–1193.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА НА СТРУКТУРУ МЕДИ МАРКИ М1

Э.Ч. Хартаева, С.П. Бардаханов, А.В. Номоев, К.Н. Зобов,
А.П. Завьялов, А.Р. Раднаев

¹ИФМ СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670045

²ФГБОУ ВО БГУ, ул. Смолина 24а, Улан-Удэ, 670000

³ИТПМ СО РАН, ул. Институтская 4/1, Новосибирск 630090

Проведена серия экспериментов по исследованию экспериментально обнаруженного явления – существования макроскопических формирований в медном слитке. Они образуются при облучении исходного слитка меди марки М1 мощным релятивистским пучком электронов, сгенерированного электронным ускорителем типа ЭЛВ-6, при плавлении слитка и остывании меди также в виде слитка, но уже с образованием полостей [1]. Данная серия экспериментов проведена в ИЯФ СО РАН, где на протяжении более 20 лет ведутся работы по получению нанопорошков различных веществ при испарении их электронным пучком совместно с ИТПМ СО РАН [2].

Во время эксперимента проведено несколько запусков ускорителя типа ЭЛВ-6. Время воздействия электронным пучком на медь марки М1 нескольких минут до получаса с силой тока от 3 мА до 20 мА. Полученные образцы исследованы металлографическим методом [3]. Методом сканирующей электронной микроскопии проанализированы полученные медные порошки.

Возможно, в системах с достаточно высокой скоростью охлаждения, по мере продвижения фронта кристаллизации вниз интенсивное образование кислородосодержащих газов на границе дна графитового тигля и меди формируют в застывающем слитке вертикальные конусообразные полости [4].

1. Хартаева Э.Ч., Бардаханов С.П., Номоев А.В., Зобов К.Б., Завьялов А.П., Гармаев С.С. Воздействие электронного пучка на медный слиток//Наноматериалы и технологии-V. 2014. С. 285-290.
2. S.P.Bardakhanov, A.I.Korchagin, N.K.Kuksanov et al., Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator. //Material Science and Engineering. 2006. В 132. С. 204-208.
3. ГОСТ 13938.13-93 Медь. Методы определения кислорода.
4. Bardakhanov S.P., Nomoev A.V., Schreiber M, Radnaev A.R., Salimov R.A., Zobov K., Zavjalov A.P., Khartaeva E.Ch. Channel Structures Formed in Copper Ingots upon Melting and Evaporation by a High-Power Electron Beam // Metals. 2015. V 5. P 428-438.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА И КИСЛОРОДА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

И.В. Хромущин¹, Т.И. Аксенова¹, Т.Т. Тусеев¹, В.Н. Ермолаев²,
Ю.В. Ермолаев², А.С. Сеитов²

¹ РГП ИЯФ РК, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, Казахстан, 050032

² КазНТУ им. К. Сатпаева, ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

Облучение YSZ ионами Ar^+ и O^+ низких энергий вызывает в ряде случаев улучшение проводящих свойств материала. Наибольший эффект обнаружен на образцах YSZ с содержанием Y_2O_3 10 и 15 мол.%, облученных ионами O^+ .

Стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ) широко применяется на практике, в частности, в качестве твердого электролита в топливных элементах, газовых сенсорах и других электрохимических устройствах, а также является перспективным оптическим материалом и материалом для использования в ядерных реакторах. В связи с этим в настоящее время проводятся активные исследования, связанные с целенаправленной модификацией свойств YSZ под влиянием различных, в том числе и радиационных

воздействий. Основное внимание при исследовании радиационного модифицирования данного оксида уделялось процессам распыления поверхности, тогда как мало изученными остаются процессы изменения стехиометрического состава приповерхностных слоев оксида, его электрофизических свойств, а также диффузионные процессы, связанные с высокой подвижностью кислородной компоненты исходного материала.

В данной работе представлены результаты исследований влияния низкоэнергетических ионов аргона и кислорода на структуру и свойства YSZ. В качестве объектов исследования использовали керамические образцы диоксида циркония, стабилизированного иттрием, с различным содержанием Y_2O_3 (3.0; 10.0 и 15.0 мол. %). Образцы в виде дисков диаметром ~12 мм и толщиной ~1.25 мм предварительно отжигали на воздухе при температуре 830°C, а затем облучали ионами кислорода и аргона с энергией 40 и 100 кэВ, соответственно, на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (г. Астана). Облучение образцов было выполнялось с двух сторон, суммарный флюенс облучения составил $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

С помощью программы SRIM 2015 выполнены расчеты повреждаемости YSZ ионами аргона и кислорода, которые составили 844 и 279

вакансий/ион, а пробеги ионов 653 и 680Å соответственно. Расчетные параметры указывают на то, что в процессе облучения можно ожидать модифицирование поверхностного слоя YSZ.

Изучение структуры и свойств YSZ, исходного и облученного ионами аргона и кислорода, были выполнены с применением широкого комплекса методик и оборудования, включая рентгенофазовый анализ, растровую электронную и атомно-силовую микроскопию, термогравиметрический и дифференциальный термический анализ, импедансную и инфракрасную спектроскопию. Показано, что кристаллическая структура, состояние поверхности и электрофизические свойства необлученного YSZ зависят от содержания Y_2O_3 . Так, кристаллическая решетка образца $ZrO_2 + 3.0$ мол. % Y_2O_3 характеризуется как тетрагональная, тогда как образцы $ZrO_2 + 10.0$ и 15.0 мол. % Y_2O_3 имеют кубическую структуру типа флюорита. Электрофизические свойства образцов YSZ трех составов были изучены методом импедансной спектроскопии. Импедансные измерения проводили на образцах YSZ в специальной электрохимической ячейке с платиновыми электродами на импедансметре Z-1000P в диапазоне частот 2МГц–0.2Гц по двухэлектродной схеме в режиме потенциостата при температурах от комнатной до 800°C. Показано, что облучение низкоэнергетическими ионами кислорода и аргона улучшало проводимость $ZrO_2 + 10.0$ и 15.0 мол. % Y_2O_3 и практически не влияло на проводимость $ZrO_2 + 3.0$ мол. %. Облучение YSZ низкоэнергетическими ионами кислорода и аргона не вызывает существенных изменений структуры и состояния поверхности образцов с содержанием Y_2O_3 10 и 15 мол. %, тогда как на образцах $ZrO_2 + 3$ мол. % Y_2O_3 обнаружено увеличение интенсивности полос ИК поглощения в диапазоне частот 500-798 cm^{-1} , обусловленных колебаниями связи Zr–O.

Термогравиметрические исследования исходных и облученных ионами аргона и кислорода образцов YSZ разного состава были проведены на дериватографе EXSTAR 6000 с использованием азота высокой чистоты в качестве продувочного газа. Установлено, что как на исходных, так и на облученных образцах наблюдается пик потери массы с максимумом при температуре около 270°C. Интенсивность обнаруженного пика существенно выше на цератах, облученных ионами аргона. Предполагается, что данный максимум обусловлен десорбцией молекул воды. Дифференциальный термический анализ, выполненный на облученных образцах YSZ, не выявил каких-либо фазовых превращений в этих образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (грант № 0378 ГФ4).

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ
(Ln,Sr)_{n+1}(M,M')_nO_{3n+1} (Ln = La,Pr,Nd, M,M' = Ni,Mn,Ti,Co,Cu)**

Т.И. Чухахина¹, Н.В. Мельникова²,

Н.И. Кадырова¹, Е.А. Яковлева², Ю.А. Никитина²

¹*Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91,
Екатеринбург, Российская Федерация*

²*Уральский федеральный университет, пр. Ленина, 51,
Екатеринбург, Российская Федерация*

Сложные оксиды перовскитоподобной структуры (Ln,Sr)_{n+1}(M,M')_nO_{3n+1} (гомологический ряд Раддлесдена-Поппера) обладают комплексом физико-химических свойств, необходимых для различных практических приложений. Многочисленные исследования материалов на их основе связаны с проводящими свойствами и кислородной нестехиометрией. Диэлектрические характеристики исследованы в меньшей степени, тем не менее, среди соединений, этого ряда найдены оксиды с гигантской диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 10^4 - 10^5$). Данные исследований характеристик монокристалла La_{15/8}Sr_{1/8}NiO₄ (M = Ni, n = 1) свидетельствуют не только о колоссальных значениях ϵ , но и о стабильности свойств в широком температурном и частотном диапазонах [1]. С другой стороны, получена керамика с $\epsilon \sim 10^4$ на основе перовскита состава Sr₂MnTiO₆ [2], который можно рассматривать как конечный член ряда Sr_{n+1}(Mn,Ti)_nO_{3n+1} с n=∞, свойства гомологов с n=1,2 не изучены. Нами проведены исследования структурных характеристик и диэлектрических свойств керамики на основе твердых растворов (ТР) Ln_{2-x}Sr_xNi_{1-y}M'_yO₄ (n=1, Ln = La,Pr,Nd, M' = Co,Cu,Fe), Sr_{n+1}(Mn,Ti)_nO_{3n+1} (τ=1,2), а также (Ln,Sr)_{n+1}(Cu,Ti)_nO_{3n+1} (Ln = La,Pr,Nd, n=2).

В ходе работы были выявлены оптимальные условия получения газоплотной керамики из ультрадисперсных порошков, являющихся продуктами термического разложения нитратно-карбоксилатных смесей. Изучена последовательность перехода от продуктов пиролиза к структуре сложных оксидов; установлены условия протекания процесса, сопровождающиеся воспламенением реакционной массы; предложена универсальная методика, обеспечивающая образование дисперсных порошкообразных прекурсоров вне зависимости от элементного состава реакционной массы. Установлены области протяженности твердых рас-

творов $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ ($n=1$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$, $\text{M}' = \text{Co, Cu, Fe}$) с изоморфным замещением в октаэдрических позициях, определены их кристаллохимические характеристики.

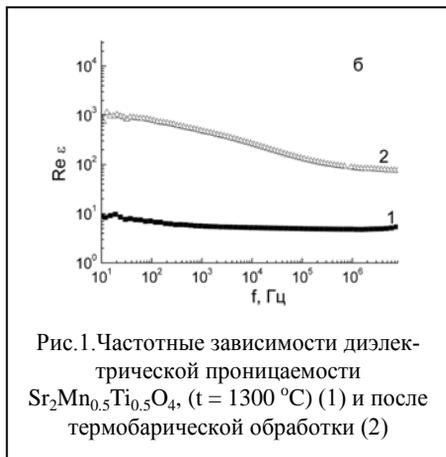
Исследовано влияние внешних воздействий (высоких давлений и термобарической обработки) на диэлектрические свойства керамических образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_4$.

Методом импеданс-спектроскопии проведено комплексное исследование электрофизических свойств керамических образцов состава $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$ (termobar), полученного методом термобарической обработки и газоплотного керамического образца того же состава, полученного при атмосферном давлении. Установлено, что диэлектрическая проницаемость обоих образцов практически не зависит от частоты в интервале от $5 \cdot 10^4$ до 10^7 Гц. Однако, образец подвергшийся термобарической обработке, имеет значение диэлектрической проницаемости на порядок выше и остается на уровне нескольких тысяч в широком интервале частот и температур, несмотря на то, что наблюдается заметная сквозная проводимость. Следовательно, определяющую роль в обеспечении больших значений диэлектрической проницаемости играют процессы объемно-зарядовой поляризации, связанные, в том числе, и с искажениями структурных полиэдров, процессы поляризации Максвелл-Вагнера и накопления зарядов на границах неоднородностей, таких как границы зерен и, в случае исследуемого материала, плоскостей поверхностей пластинчатых кристаллов.

С целью поиска термодинамических условий функционирования полученных материалов проведены измерения электрофизических характеристик ТР $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ в условиях высоких давлений (5-27 ГПа). Выявлено, что значение диэлектрической проницаемости (порядка 10^2 - 10^3) остается постоянным во всем диапазоне давлений. Исходя из возможных внешних и внутренних причин появления высоких значений диэлектрической проницаемости в материалах такого типа, можно предположить, что высокая диэлектрическая проницаемость в твердых растворах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_4$ обусловлена не только внешними, но и внутренними причинами, связанными с искажением полиэдров при отклонении структуры от идеальной.

В сложном оксиде состава $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($n=1$), в котором все координационные полиэдры являются регулярными, диэлектрическая проницаемость находится на уровне 10-60, но растет с температурой до 500, что связано с процессами переноса заряда по границам зерен. Термобарическая обработка керамики $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ приводит к

уменьшению электропроводности, снижению энергии активации, к увеличению диэлектрической проницаемости (Рис.1) Термобарическое воздействие на образец искажает координационные полиэдры (Mn,Ti)O₆ и SrO₉. Увеличивается длина связи M – O_{ар} в октаэдрах с 1.967 до 2.065 Å соответственно, а многогранник SrO₉ «сжимается» вдоль оси с, что иллюстрируется уменьшением соответствующего межатомного расстояния Sr-O2b с 2.478 до 2.376 Å. Аналогичные изменения мы наблюдали при термобарической обработке



La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_{4-δ}, что сопровождалось изменением диэлектрических характеристик оксида [3].

По данным импеданс-спектроскопии сложные оксиды LnSr₂CuTiO_{6,5} (Ln = La, Pr, Nd) имеют средние значения частотно-независимой диэлектрической проницаемости (ε ~10²) и невысокую проводимость. После термобарической обработки образцы становятся изоляторами; удовлетворительные спектры удается получить только при повышенных температурах (400-500 °С).

Таким образом, применение термобарической обработки к сложным оксидам (Ln,Sr)_{n+1}(M,M')_nO_{3n+1} (n=1) можно на порядок повысить их диэлектрическую проницаемость. Оксиды, полученные при атмосферном давлении имеют более высокую диэлектрическую проницаемость при условии искажения их координационных полиэдров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 145-03-00103 и 16-02-00857).

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. // Applied Physics Letters. 2009. V. 94. 122903 (1-7).
2. K.R.S. Preethi Meher, K. B. R. Varma, // J. Appl. Phys. 2009 V.105. 034113 (1-8.)
3. Chupakhina T.I., Melnikova N.V., Kadyrova N.I. et al. //Mater.Res.Bull. 2016. V.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА $RENi_2Ge_2$ В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

А.Б. Шейн, В.И. Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990

Исследованы механизм и кинетика реакции выделения водорода (РВВ) на ряде интерметаллических соединений (ИМС) состава $RENi_2Ge_2$ (где RE – редкоземельный металл) в кислых и щелочных растворах. Исследованные ИМС имеют невысокие значения плотности тока обмена, но довольно низкие значения тафелевских наклонов (60–70 мВ). Предварительная катодная активация приводит к значительному увеличению скорости РВВ в кислом растворе в области более высоких плотностей тока.

YNi₂Ge₂-электрод. Катодные поляризационные кривые в растворе 0,5 М H₂SO₄ имеют два тафелевских участка с наклоном b_1 в области меньших плотностей тока и наклоном b_2 при более высоких плотностях тока. В зависимости от преобладания электрода величина b_1 составляет 46–65 мВ, величина b_2 – 140–160 мВ. Предварительная активация электродов в рабочем растворе приводит к заметному увеличению скорости РВВ в области с b_2 (примерно в 2 раза), при этом наклон b_2 уменьшается. На электроде, подвергнутом травлению в растворе KOH+H₂O₂, плотность тока на участке с наклоном b_2 примерно в 4 раза больше по сравнению с неактивированным электродом. Для травленого электрода наблюдается наименьшее значение $b_1 = 46$ мВ.

Катодные поляризационные кривые в растворе 1 М KOH, исправленные на омическое падение потенциала, имеют один тафелевский участок с наклоном 70 мВ. Скорость РВВ после химического травления поверхности электрода примерно в 3 раза больше скорости процесса на неактивированном электроде.

При анализе импедансных данных использовали диагностические критерии [1], основанные на анализе зависимостей параметров эквивалентной электрической схемы от электродного потенциала. В растворе 0,5 М H₂SO₄ зависимости R_1 , R_2 и C_2 от E качественно одинаковы для неактивированного электрода и для электрода, который предварительно поляризовался катодно при плотности тока 10 мА/см². Для этих электродов логарифмы R_1 , R_2 и C_2 изменяются примерно линейно при изменении потенциала электрода. Значение $dlgR_1/dE$ составляет 9,7–11,6 В⁻¹, $dlgR_2/dE = 18,5$ –21,7 В⁻¹, $dlgC_2/dE = -(10,2$ –11,7) В⁻¹. Эти результаты ука-

зывают на то, что адсорбция водорода на YNi_2Ge_2 -электроде описывается уравнением изотермы Ленгмюра, а выделение водорода, по-видимому, протекает по механизму Фольмера – Гейровского при небольшом вкладе РАВ в кинетику катодного процесса. Результаты анализа спектров импеданса YNi_2Ge_2 -электрода в щелочной среде (1 М КОН) лучше согласуются с темкинской изотермой адсорбции водорода, т.к. в этом случае емкость C_2 практически постоянна в интервале потенциалов шириной примерно 0,2 В или лишь слабо возрастает при понижении E ($\text{d}lgC_2/\text{d}E$ по величине не превышает 2 В^{-1}), сопротивление R_1 почти постоянно до $E = -1,04 \text{ В}$ (н.в.э.), при E выше $-1,04 \text{ В}$ $\text{d}lgR_2/\text{d}E = 15-22 \text{ В}^{-1}$, а при E ниже $-1,04 \text{ В}$ $\text{d}lgR_2/\text{d}E = \text{d}lgR_1/\text{d}E = 6 \text{ В}^{-1}$. В щелочном растворе ПВВ также протекает по механизму Фольмера – Гейровского.

LaNi₂Ge₂-электрод. Катодные поляризационные кривые LaNi_2Ge_2 в растворе 0,5 М H_2SO_4 имеют два тафелевских участка. В зависимости от предобработки электрода величина b_1 составляет 54–108 мВ, величина b_2 – 130–230 мВ. Предварительная катодная активация электродов в рабочем растворе приводит к заметному увеличению скорости ПВВ.

Катодные поляризационные кривые в растворе 1 М КОН имеют один тафелевский участок с наклоном 70-75 мВ (в зависимости от предобработки электрода). В щелочном растворе скорость ПВВ на LaNi_2Ge_2 -электродом также заметно меньше скорости ПВВ на YNi_2Ge_2 -электродом (примерно в 2,2 раза).

Анализ спектров импеданса показал, что в растворе 0,5 М H_2SO_4 зависимости $\lg R_1$, $\lg R_2$, $\lg C_2$ от E являются практически прямолинейными с наклонами соответственно 6; 16,8 и $-16,5 \text{ В}^{-1}$. Эти коэффициенты соответствуют теоретически полученным значениям $\text{d}lgR_1/\text{d}E$, $\text{d}lgR_2/\text{d}E$, $\text{d}lgC_2/\text{d}E$ для механизма ПВВ + РАВ (кинетический контроль), причем ПВВ протекает по механизму Фольмера – Гейровского, адсорбция атомарного водорода на электродом следует уравнению изотермы Ленгмюра. В растворе 1 М КОН сопротивление R_1 при E выше $-1,08 \text{ В}$ и емкость C_2 примерно постоянны, а $\text{d}lgR_2/\text{d}E = 14 \text{ В}^{-1}$ при E выше $-1,1 \text{ В}$, т.е. в щелочном растворе, как и в случае YNi_2Ge_2 -электрода, результаты близки к теоретическим для изотермы адсорбции Темкина для $\text{H}_{\text{адс}}$ [1].

PrNi₂Ge₂-электрод. Катодные поляризационные кривые в растворе 0,5 М H_2SO_4 имеют два тафелевских участка с наклонами $b_1 = 50 \text{ мВ}$ и $b_2 = 125 \text{ мВ}$. Плотности тока при одинаковых E на PrNi_2Ge_2 -электродом в 2-2,5 раза больше плотностей тока на LaNi_2Ge_2 -электродом. Катодная активация слабо влияет на кинетику ПВВ на PrNi_2Ge_2 -электродом в кислом растворе. Поляризационные кривые в рас-

творе 1 М КОН имеют один тафелевский участок с наклоном 75-78 мВ (в зависимости от предобработки электрода). Предварительная катодная активация электрода вызывает увеличение скорости РВВ более чем в 2 раза. В щелочном растворе плотности тока на PrNi_2Ge_2 -электроде также превышают плотности тока на LaNi_2Ge_2 -электроде.

Анализ спектров импеданса показал, что в растворе 0,5 М H_2SO_4 зависимости $\lg R_1$, $\lg R_2$, $\lg C_2$ от E являются практически прямолинейными с наклонами $d\lg R_1/dE$, $d\lg R_2/dE$ и $d\lg C_2/dE$, равными: 12; 18 и -14 V^{-1} для неактивированного электрода; 10; 22 и -18 V^{-1} для электрода, предварительно активированного катодной поляризацией. На $\lg C_2$, E -зависимости отмечается перегиб при $E = -0,18$ В. Такой ход зависимостей R_1 , R_2 и C_2 от E свидетельствует о том, что адсорбция атомарного водорода на электроде следует уравнению изотермы Ленгмюра, а РВВ протекает по механизму Фольмера – Гейровского.

NdNi₂Ge₂-электрод. Катодная поляризационная кривая для активированного электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 имеет два тафелевских участка с наклонами $b_1 = 63$ мВ и $b_2 = 135$ мВ. Плотности тока для NdNi_2Ge_2 -электрода в кислом растворе заметно меньше плотностей тока для LaNi_2Ge_2 -электрода. Поляризационная кривая в растворе 1 М КОН имеет один тафелевский участок с наклоном 74 мВ. Плотности тока для NdNi_2Ge_2 -электрода в щелочном растворе близки к плотностям тока для LaNi_2Ge_2 -электрода (при одинаковой предобработке электродов).

Зависимости $\lg R_1$, $\lg R_2$, $\lg C_2$ от E линейны, наклоны $d\lg R_1/dE$, $d\lg R_2/dE$ и $d\lg C_2/dE$, равны 10,7; 21,5 и -8 V^{-1} для активированного электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 . В первом приближении эти результаты согласуются с механизмом Фольмера – Гейровского при ленгмюровской адсорбции водорода, хотя наклон $d\lg C_2/dE$ существенно понижен по сравнению с теоретическим значением.

Таким образом, для всех рассмотренных материалов результаты лучше согласуются с механизмом Фольмера – Гейровского, однако во многих случаях наблюдаются некоторые отклонения значений $d\lg R_1/dE$, $d\lg R_2/dE$ и $d\lg C_2/dE$ от теоретических значений, полученных при учете только стадий РВВ; эти отклонения можно объяснить, прежде всего, влиянием реакции абсорбции водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-96000p_урал_a).

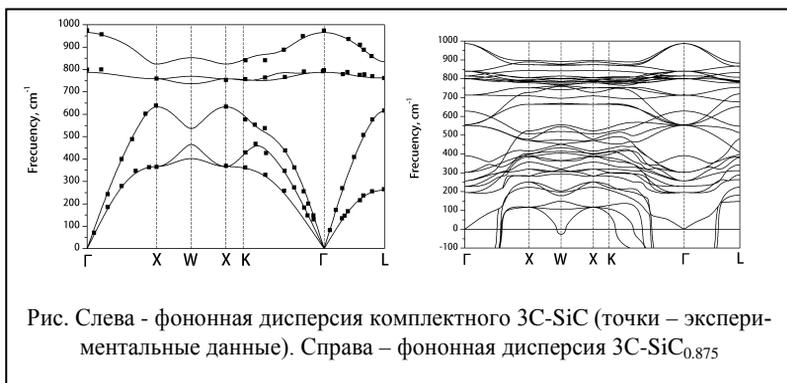
1. Kichigin V.I., Shein A.B. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 138. P. 325-333.

МЕХАНИЧЕСКАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ $3C-Si_xC_y$

И.Р. Шеин

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

Методами первопринципной зонной теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием градиентной аппроксимации обменно–корреляционного (GGA) и гибридного (PBE0) функционалов определены электронные структуры, фазовая стабильность, механические характеристики (коэффициенты упругости, модули всестороннего сжатия и анизотропии, коэффициенты Пуассона и проч.) для монокристаллических и поликристаллических (в приближении Войта-Реусса–Хилла) соединений для нестехиометрических кубических полиморфов карбида кремния - $3C-Si_xC_y$. Дана оценка энергий образования точечных дефектов по подрешеткам углерода и кремния. Установлены закономерности изменений механических и структурных характеристик при образовании нестехиометрии по подрешеткам углерода и кремния.



Для выявления особенностей динамической устойчивости нестехиометрического $3C-Si_xC_y$ методом DFTR проведены расчеты фононных спектров этих соединений. Результаты обсуждаются.

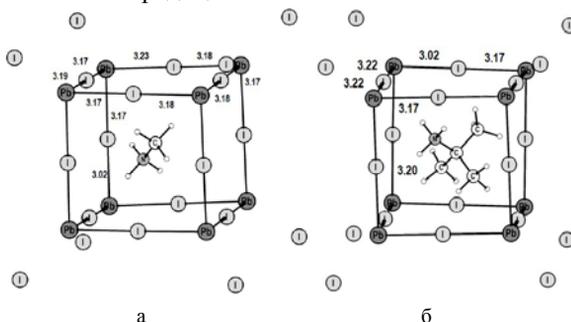
Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения (грант № 15-20-3-9).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕРИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НА УПАКОВКУ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ Cat⁺ В ПЕРОВСКИТАХ CatPbI₃

А.Ф. Шестаков

ИПХФ РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432

В последние годы возник значительный интерес к перовскитам с органическими катионами, в частности к $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, которые показывают высокую эффективность в фотоэлектрических преобразователях. Однако при этом отсутствует необходимая стабильность их работы из-за ряда нежелательных процессов [1], в том числе и фотохимических реакций в твердом теле. Эти реакции приводят к образованию летучих продуктов HI и CH_3NH_2 . Одним из способов увеличения стабильности является введение различных добавок в систему. В настоящем сообщении рассмотрена замена традиционного метиламмонийного катиона на



его аналога. Ясно, что в процессе образования HI отрывается протон от N-H связи CH_3NH_3^+ , и поэтому использование более объемистого алкильного заместителя будет снижать подвижность катиона в ячейке и будет увеличивать энергетический барьер этой реакции. С другой стороны, соответствующий амин будет обладать меньшей летучестью, что также является благоприятным фактором. Для изучения возможности использования более объемистых катионов Cat⁺ в перовскитах CatPbI_3 было использовано квантово-химическое моделирование методом функционала плотности РВЕ. Все расчеты выполнены на МСЦ РАН с помощью программы ПРИРОДА. Из рассчитанных кластерных моделей ячеек с различными катионами CH_3NH_3^+ (а) и $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NH}_3^+$ (б) видно, что размеры и объем окружающий катион клетки Pb_8I_{12} очень близки.

1. Berhe T.A., Su W.N., Chen C.H. et al. // Energy Environ. Sci., 2016, V.9, P.323-356.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

С.Л.Шикунов, А.Е.Ершов, В.Н.Курлов

ИФТТ РАН, ул. Ак. Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432

Композиционные керамические материалы на основе карбидокремниевой (SiC) керамики обладают высокой механической прочностью и окислительной стойкостью при температурах до 1500°C, твёрдостью, износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой химической инертностью и теплопроводностью.

В ИФТТ РАН разработана оригинальная методика получения композиционных материалов на основе карбидокремниевой керамики, позволяющая получать образцы с различным соотношением фаз SiC-SiC, в том числе крупногабаритные изделия и детали сложной геометрической формы.

Методика основана на механизме взаимодействия расплава кремния с углеродсодержащей заготовкой определенного состава (углерод, органическая связка) и пористости, в составе которой отсутствует порошок первичного карбида кремния (который является абразивом). Варьируя фракционный состав графитовых порошков, количество связующего и давление прессования углеродных заготовок, после их силицирования можно получать композиционные материалы на основе SiC керамики с различным фазовым составом (SiC – C – Si). На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры полученных образцов в которых содержание SiC меняется с 25% до 95%. В отличие от технологии получения карбидокремниевой керамики путём реакционного спекания, в наших материалах не используются порошки первичного карбида кремния, являющиеся абразивом.

Следует отметить, что исходную углеродную заготовку можно механически обрабатывать всеми доступными для обработки конструкционного графита способами и получать детали сложной геометрической формы. Размеры деталей после силицирования не изменяются и это позволяет исключить или минимизировать финишную механическую обработку керамического материала алмазным инструментом.

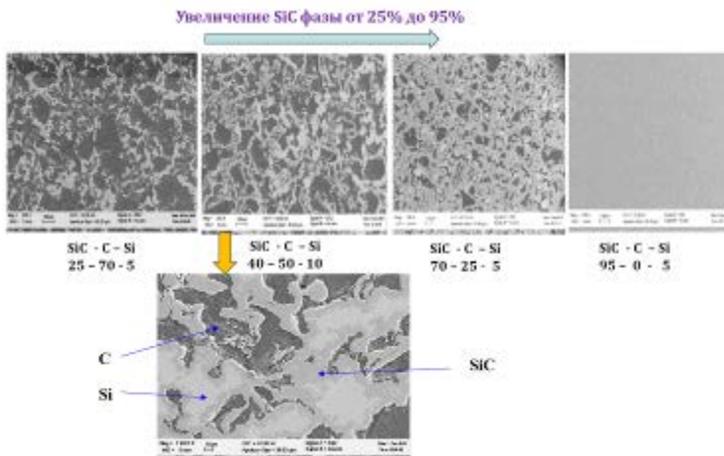


Рис. 1. Изменение контролируемым образом структуры материала и соотношения фаз SiC – C – Si

Также отсутствие в составе исходной шихты абразивного порошка первичного карбида кремния позволяет на этапе перемешивания добавлять в шихту дополнительные армирующие компоненты, например, рубленные углеродные волокна (рис.2). При этом волокна не намалываются компонентами шихты, т.к. она не содержит абразива.

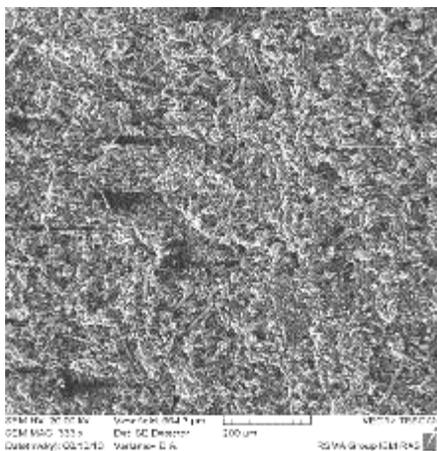


Рис. 2. Заготовка армированная рубленными углеродными волокнами

Для повышения окислительной стойкости композиционного SiC-Si-C материала при высоких температурах, разработана методика нанесения защитных газоплотных карбидокремниевых покрытий (рис.3). Методика основана на взаимодействии расплава или паров кремния и углерода, образующегося при расщеплении молекул углеводорода, подаваемого в тепловую зону вакуумной печи. Для образования SiC покрыти-

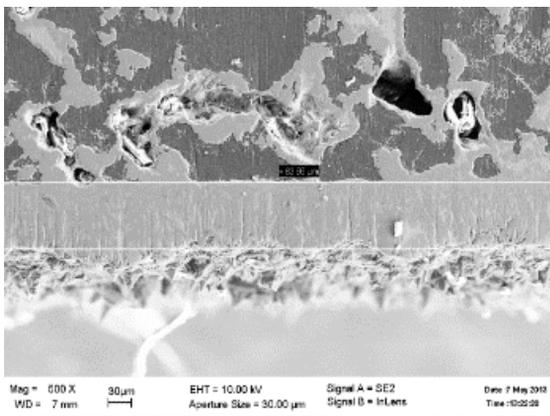


Рис. 3 Защитное SiC покрытие на поверхности композиционного материала на основе SiC

тий может использоваться как кремний, находящийся в объеме материала, так и «внешний источник» кремния - пары кремния из расплава, находящегося вне керамической детали, на которую наносится защитное карбидокремниевое покрытие.

На рис. 4 изображена последовательность изготовления корпуса термopарных датчиков из материала на основе SiC керамики с защитным SiC покрытием.

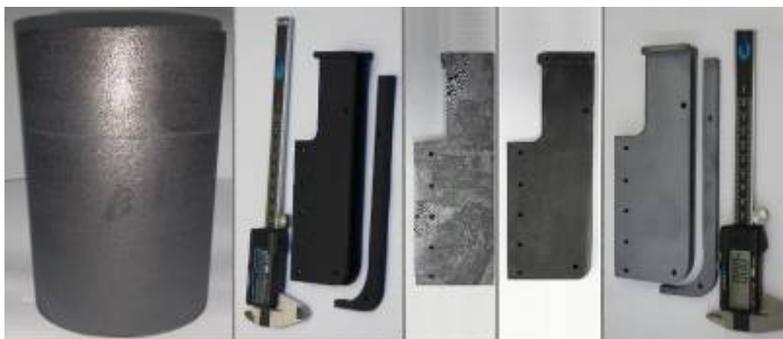


Рис. 4. Изготовление детали сложной геометрической формы из композиционного SiC материала с защитным SiC покрытием

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА НА ХИМИЧЕСКУЮ СВЯЗЬ В Fe_xTiSe_2

Е.Г. Шкварина¹, А.С. Шкварин¹, А.И. Меренцов², Ю.М. Ярмошенко¹,
Е.А. Суслов³, Т.В. Великанова², М.С. Брежестовских³, А.Н. Титов^{1,2}

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

²УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

³ИВТЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург 620990

Слоистые TiX_2 , $X = \text{S}, \text{Se}$ являются перспективными катодными материалами литиевых батарей высокой мощности. Однако, они показывают плохую кинетику при коммутации больших токов из-за формирования блокирующей фазы Li_3TiX_2 . Исправить это можно изменением электронной структуры материала таким образом, что растворимость лития окажется ниже критической величины, необходимой для образования Li_3TiX_2 . Одним из вариантов такого легирования может служить интеркаляция металлов, образующих многозарядные ионы. В настоящей работе мы изучили влияние интеркаляции Fe на электронную структуру TiSe_2 в широкой ($0.1 < x < 0.4$) области концентраций. Для этого выполнены измерения ЭДС, исследована кристаллическая структура и получены спектры XPS, XAS, RESPES. Зависимости ЭДС ячейки от содержания железа x в Fe_xTiSe_2 показало интересный результат: интеркаляция железа приводит к ожидаемому снижению ЭДС для области составов $x = 0 - 0.25$, в области составов $x > 0.25$ наблюдается практически полное восстановление ЭДС ячейки к величине, характерной для исходного TiSe_2 . Анализ спектральных и структурных данных позволяет предположить следующую модель формирования электронной структуры Fe_xTiSe_2 с ростом концентрации интеркалированного железа. При концентрациях $x < 0.4$ происходит перенос заряда с атомов железа в исходную матрицу, с частичной гибридизацией состояний железа, селена и титана. При большей концентрации возникает моноклинное упорядочение в пространственной группе $I2/m$. При этом атомы железа не меняют своего зарядового состояния, но меняется химическая связь железа с ближайшим окружением. Перенос заряда с атомов железа в исходную матрицу прекращается, а появляется взаимодействие Fe-Fe в образовавшихся цепочках.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № 01201463330), комплексной программы УрО РАН, грант № 15-9-2-30. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования науки России.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСВА НАНОКОМПОЗТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Al_2O_3$

А.И. Шуклина, О.В.Альмяшева
СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова, 5,
Санкт-Петербург, 197376

В результате термической (500°C, 2 ч) и гидротермальной обработки (475°C, 30 ат, 4 ч) $Al(OH)_3$ осажденного на наночастицы ZrO_2 получен нанокomпозиционный материал в широком диапазоне соотношений компонентов (5 – 80 мол. % в пересчете на Al_2O_3).

Показано, что после термо и гидротермальной обработки во всем диапазоне соотношения компонентов оксид алюминия находится в термически устойчивом рентгеноаморфном состоянии, а оксид циркония представляет собой смесь тетрагональной и моноклинной модификаций. По данным об уширении линий рентгеновской дифракции определён размер кристаллитов t- ZrO_2 и m- ZrO_2 . Показано, что размер кристаллитов диоксида циркония и соотношение тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO_2 в ходе термической и гидротермальной обработки нанокomпозита не изменяется. Причем, варьирование количества оксида алюминия в системе так же не приводит к каким либо заметным изменениям в фазовом составе и размере частиц ZrO_2 .

На основании анализа данных об удельной поверхности и пикнометрической плотности нанокomпозитов определена плотность аморфного оксида алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00532 а).

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ ТЯЖЕЛЫХ АВАРИЙ НА АЭС ВВЭР

О.В.Шульц, А.А. Бочкарева

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск

Внимание к воспламенению водородсодержащих смесей применительно к вопросам водородной безопасности было обращено, начиная с первых проектов АЭС с легководными тепловыми реакторами [1-3]. В обзорах того времени отмечались существенные расхождения данных [4-5]. Кроме того, для «сухих» смесей была показана немонотонность зависимости пределов воспламенения от давления и температуры [5, 6].

В настоящее время для оценки водородной безопасности используется диаграмма, предложенная в работе Шапиро и Моффетти [5]. Пределы воспламенения в этой работе основаны на экспериментальных данных [7, 8] для двух значений пар давления P и температуры T . При ТА давление может изменяться в диапазоне от 100 до 500 кПа., а температура – от нормальной до 200 °С.

Наличие противоречий в исходной информации и неполнота экспериментальных данных стимулирует необходимость более глубокого исследования в интересах расчетно-теоретической части работ по проектированию АЭС. Исходя из этих потребностей, была выполнена расширенная программа экспериментов для указанного диапазона температур и давлений.

Программа экспериментов предусматривала проведение 85 серий экспериментов из них: 42 серии по исследованию пределов воспламенения смесей водород-воздух водяной пар; 8 серий по исследованию влияния источника инициирования на пределы воспламенения; 35 серий по исследованию пределов воспламенения ВПГС расширенных составов (с добавкой СО и в присутствии микрокапель воды).

В результате проведения запланированных серий экспериментов получены данные, характеризующие возможность или невозможность инициирования горения различных составов при различных значениях давления и температуры в объеме измерительной камеры.

По результатам анализа полученных данных и сопоставления их с диаграммой Шапиро-Моффетти сделаны следующие выводы:

1. Результаты экспериментов хорошо согласуются с данными диаграммы Шапиро-Моффетти вблизи НКПВ «сухих» водородо-воздушных смесей при всех рассмотренных значениях давления и температуры. Вблизи ВКПВ «сухих» водородо-воздушных смесей результаты экспериментов заметно отличаются от данных диаграммы Шапиро-Моффетти – экспериментально полученная граница горючих составов на 4-10 % мольн. H_2 ниже. В области паросодержащих составов в экспериментах горение наблюдалось при максимальной молярной доле пара 50%, что выше максимального значения паросодержания на диаграмме Шапиро-Моффетти. Таким образом, полученные экспериментально пределы со стороны богатых водородом составов уже соответствующих значений диаграммы Шапиро-Моффетти, а пределы со стороны богатых паром составов – шире.

2. Отличия в значениях концентрационных пределов, полученных при различных начальных условиях на одной установке меньше отличий соответствующих значений, полученных при одинаковых начальных условиях на разных установках.

3. В некоторых сериях экспериментов, например при определении, ВКПВ «сухих» водородо-воздушных смесей при начальном давлении 196 кПа и начальной температуре 80 °С в диапазоне молярных концентраций водорода от 67,5 до 71,3 %, в различных опытах наблюдалось как воспламенение смеси, так и отсутствие воспламенения.

Отмеченные факты указывают, с одной стороны, на существенное влияние измерительных методик и постановки эксперимента (конфигурации испытательной установки) на концентрационные пределы воспламенения ВПГС, с другой стороны – на неустойчивость получаемых результатов в некоторых диапазонах составов. Даже для основного состава (H_2-O_2) целесообразно получение дополнительных данных для паросодержащей области.

Разнообразие условий, которые реализуются в ходе тяжелых аварий, приводят к необходимости получать поверхности пределов воспламенения в пространстве давлений, температур и значений концентраций компонентов для расширенных составов, включая возможность появления в смеси горючих компонентов (СО) и ингибиторов (N_2). Представляет интерес экспериментальная оценка влияния турбулизации составов на изменение концентрационных пределов воспламенения.

Ещё одним важным вопросом является учёт влияния характеристик источника инициирования на воспламенение рассматриваемых составов (вплоть до определения условий самовоспламенения).

1. M.G.Zabetakis, Research on the combustion and explosion hazards of hydrogen-water vapor-air mixtures. Progress report no. 1, AECU-3326, Bureau of Mines, 1956.
2. Billy W. Marshall, Jr., Hydrogen:Air:Steam Flammability Limits and Combustion Characteristics in the FITS vessel, NUREG/CR-3468. SAND84 -0383, 1986.
3. W. E. Lowry (Principal Investigator), B. R. Bowman, B. W. Davis, Final Results of the Hydrogen Igniter Experimental Program, Lawrence Livermore National Laboratory. NUREG/CR-2486. 1982.
4. Z. M. Shapiro T. R. Moffette, Hydrogen Flammability Data and Application to PWR Loss-Of-Coolant, Westinghouse Electric Corporation report WAPD-SC-545, 1957.
5. H.F. Coward, G.W. Jones, Limits of Flammability of Gases and Vapors, Bulletin Bureau of Mines, 503, 1952.
6. H. Cheikhvat, N. Chaumeix, A. Bentaib, C.-E. Paillard, Flammability Limits of Hydrogen-Air Mixtures, Nuclear Technology. V.178. Pp. 5-16. 2012.
7. M.G. Zabetakis, Division of Explosives Technology, Bureau of Mines Report № 3543. 1956.
8. J. S. Yeaw and L. Shinidman, The Extinction of Gas Flames by Steam, A.G.A. Proceedings. 1938.

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

М.С. Щелканова, М.И. Пантюхина, Е.А. Суслов, П.Ю. Шевелин
ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

На протяжении нескольких десятилетий ученые всего мира пытаются создать полностью твердофазный литий-ионный источник тока (ЛХИТ). В таком источнике катод, анод и электролит – твердые тела. Применение твердофазных ЛХИТ позволит обеспечить создание устройств любой формы, упрощение конструкции и технологии изготовления,

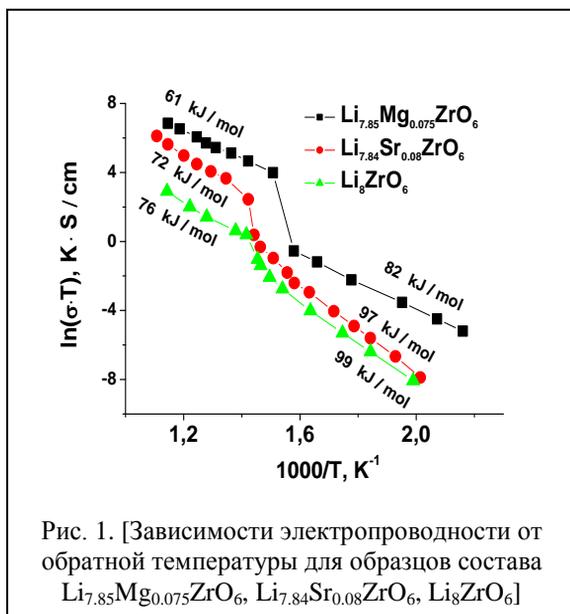


Рис. 1. [Зависимости электропроводности от обратной температуры для образцов состава $\text{Li}_{7.85}\text{Mg}_{0.075}\text{ZrO}_6$, $\text{Li}_{7.84}\text{Sr}_{0.08}\text{ZrO}_6$, Li_8ZrO_6]

многokратное увеличение срока сохранности и безопасности работы литий-ионного аккумулятора. Главной задачей ученых является получение такого твердого электролита для ЛХИТ, который наряду с высокой электропроводностью обладал бы и стабильностью в контакте с литием и/или литиевыми сплавами. Кроме того сопротивление на границах твердый электролит/катод велико из-за точечного контакта. Нахождение путей преодоления этих недостатков является важной научной задачей, решение которой позволило бы добиться существенного расширения круга использования литий-ионных аккумуляторов.

Помимо широко изучаемых материалов [1], таких как LLZ ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ $2.1 \cdot 10^{-4}$ См/см при 20 °С), LISICON ($\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{15}$ $1.0 \cdot 10^{-7}$ См/см при 20 °С), NASICON ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ $7.0 \cdot 10^{-7}$ См/см при 20 °С), стеклокерамика ($\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.6}\text{Ge}_{1.4}(\text{PO}_4)_3$ $4.0 \cdot 10^{-4}$ См/см при

20 °C), в качестве основы для создания твердых электролитов могут выступать цирконаты лития $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$. По термодинамическим расчетам результаты работы [2] такие материалы устойчивы к литию. В качестве наиболее перспективного твердого электролита можно выделить соединение Li_8ZrO_6 , поскольку по данным работы [3, 4] фаза устойчива в контакте с материалами, содержащими литий. Однако фаза Li_8ZrO_6 обладает недостаточной ионной проводимостью порядка $2.5 \cdot 10^{-2}$ См/см при 600 °C и $4.1 \cdot 10^{-8}$ См/см при 160 °C.

В данной работе предложены следующие способы повышения электропроводности фазы Li_8ZrO_6 : путем замещения катионов лития или циркония в Li_8ZrO_6 катионами большего заряда Mg^{2+} , Sr^{2+} или Nb^{5+} , V^{5+} , соответственно; путем изменения методики синтеза образцов, а именно, введением стадии предварительного соосаждения из жидких прекурсоров исходных материалов, с последующим синтезом по керамической технологии.

По керамической технологии впервые были получены твердые растворы $\text{Li}_{8-2x}\text{Mg}_x\text{ZrO}_6$ (область существования твердых растворов составила $0 \leq x \leq 0.075$), $\text{Li}_{8-2x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.08$), $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 0.02$). Установлено, что замещение катионов лития или циркония в Li_8ZrO_6 катионами большего заряда Mg^{2+} , Sr^{2+} или Nb^{5+} , V^{5+} вызывает увеличение электропроводности на 1–2 порядка величины в результате образования литиевых вакансий (рис. 1). Наибольшей проводимостью обладает электролит $\text{Li}_{7.85}\text{Mg}_{0.075}\text{ZrO}_6 - 5.2 \cdot 10^{-6}$ и $9.8 \cdot 10^{-1}$ См/см при 160 и 600 °C, соответственно. Показано, что с помощью изменения методики синтеза можно добиться увеличения проводимости еще на 1–2 порядка величины.

Предложен механизм движения ионов лития в слоистых соединениях на основе Li_8ZrO_6 : ниже 680 К оно осуществляется по тетрапозициям; в интервале температур примерно 680 - 710 К вследствие разупорядочения литиевой подрешетки происходит перераспределение ионов Li^+ и литиевых вакансий между тетра- и окта- позициями; выше 710 К ионы Li^+ движутся в слоях и между слоями, вовлекая в перенос и тетра-, и окта- позиции.

Определено, что твердые растворы $\text{Li}_{8-x}\text{M}_x\text{ZrO}_6$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}$) и $\text{Li}_{8-x}\text{Zr}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_6$ ($\text{N} = \text{Nb}, \text{V}$) устойчивы в контакте с литием вследствие постоянства омического сопротивления ячейки $\text{Li} | \text{электролит} | \text{Li}$ при прохождении через нее тока в прямом и обратном направлении, и неизменности фазового состава электролита после контакта с литием.

Исследована возможность организации катодного полужелеза твердофазного источника тока из устойчивого к литию твердого элект-

тролита $\text{Li}_{7.85}\text{Mg}_{0.075}\text{ZrO}_6$ и катодного материала на основе литий ванадиевой бронзы LiV_3O_8 .

Катодный материал был изготовлен из смеси LiV_3O_8 (электроактивный компонент), сажи и полимерного связующего. Электрохимическая ячейка, имитирующая катодный полуэлемент полностью твердофазного источника тока, представляла собой симметричную ячейку $\text{LiV}_3\text{O}_8 \mid \text{Li}_{7.85}\text{Mg}_{0.075}\text{ZrO}_6 \mid \text{LiV}_3\text{O}_8$. Для электрохимических исследований на торцы ячеек напыляли блокирующие Pt электроды с помощью электровакуумного напыления. Методами импедансной спектроскопии и прерывания тока измерено сопротивление электрохимической ячейки $\text{Pt} \mid \text{LiV}_3\text{O}_8 \mid \text{Li}_{7.85}\text{Mg}_{0.075}\text{ZrO}_6 \mid \text{LiV}_3\text{O}_8 \mid \text{Pt}$ двухэлектродным способом при различных температурах.

1. Can Cao¹, Zhuo-Bin Li, Xiao-Liang Wang et al. // *Frontiers in Energy Research | Energy Storage*. 2014. Vol. 2. Article 25.
2. E.E. Hellstrom, van W. Gool. // *Rev. Chim. Mineral.* 1980. Vol.17. P. 263.
3. Shchelkanova M.S., Pantyukhina M.I., Kalashnova A.V. // *Solid State Ionics*, 2016. Vol. 290, p. 12-17.
4. Moiseev G.K., Vatolin N.A. // *J. Physical chemistry*. 2003. Vol.388. No.4-6. P. 33-37.

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК PbSe В ПРИСУТСТВИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В.М. Юрк, З.И. Смирнова, В.С. Устюгова, З.М. Ибрагимова,
Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков

*УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002*

Тонкие пленки селенида свинца находят широкое применение благодаря своим оптическим и электрическим свойствам. Большой интерес и обширная область применения пленок PbSe являются причиной совершенствования методов их получения, поиска новых способов синтеза, обеспечивающих улучшение функциональных свойств получаемого материала при повышении его доступности.

Одним из перспективных методов синтеза пленок селенида свинца является гидрохимическое осаждение. В основе этого метода лежит химическая реакция между солью металла и халькогенизатором – веществом, способным при гидролитическом разложении поставлять в раствор селенид-ионы Se^{2-} . В качестве халькогенизатора, как правило, используют селеномочевину, растворы которой неустойчивы на свету и в присутствии кислорода воздуха разлагаются с образованием аморфного селена, который может входить в состав пленки.

Для предотвращения преждевременного разложения халькогенизатора в его раствор добавляют антиоксиданты. Обычно используют сульфит натрия Na_2SO_3 . Но присутствие его в растворе ведет к вхождению в состав пленок нежелательных примесей, таких как сульфита свинца, оксидов свинца и элементарный селен, что неблагоприятно влияет на функциональные свойства осаждаемого материала. Кроме того, наличие селена в пленке свидетельствует о недостаточном восстановительном действии Na_2SO_3 .

В связи с этим актуальным является подбор нового антиоксиданта. Нами предложена новая рецептура синтеза тонких пленок селенида свинца с использованием в качестве восстановителя для селенокарбамида аскорбиновой кислоты.

Об использовании аскорбиновой кислоты для этих целей упоминалось еще в работе [1], но комплексных исследований влияния этого антиоксиданта на процесс гидрохимического осаждения авторами публикации не проводилось.

Кинетические исследования процесса осаждения селенида свинца в присутствии аскорбиновой кислоты в реакционной смеси позволили

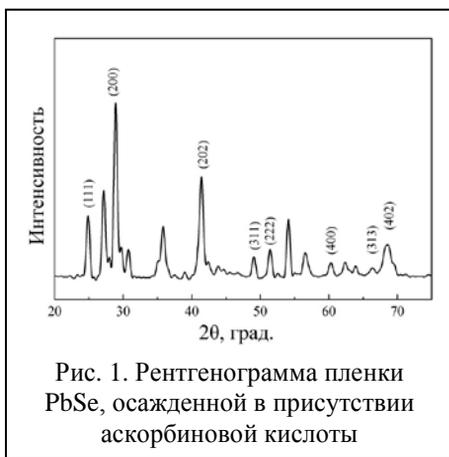
оценить влияние всех компонентов системы на процесс, которое отражено в формальном кинетическом уравнении, составленном по результатам испытаний:

$$W = 3.05 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{34090}{8} \cdot 314T\right) C_{\text{CSe}(\text{NH}_2)_2}^{-0.3} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-0.5} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^2 \cdot 6 C_{\text{NH}_4\text{I}}^{-0.1} C_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}^{-0.3} C_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2}$$

Из этого уравнения видно, что основное влияние на скорость процесса оказывает pH реакционной среды, создаваемое гидроксидом аммония. Замедляют процесс образования твердой фазы селенида свинца селеномочевина $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$, цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, йодид аммония NH_4I . Энергия активации процесса селенида свинца в диапазоне температур 333–368 К составила 34.09 кДж/моль, что характерно для процесса, протекающего в переходной области.

Полученные кинетические характеристики хорошо согласуются с результатами исследований [2-4] для реакционных систем, содержащих в качестве антиоксиданта сульфита натрия. При сравнении формально-кинетического уравнения, полученного нами, с аналогичными уравнения в приведенных работах обращает на себя внимание характерная особенность: смена знака частного кинетического порядка процесса по селенокарбамиду с положительного на отрицательный при замене сульфита натрия Na_2SO_3 на аскорбиновую кислоту. Так, в [3, 4] сообщается о частных порядках для селенокарбамида 0.38 и 0.36 соответственно, а в работе [2] он равен 1.9. В настоящем исследовании он составил минус 0.3. Этот экспериментальный факт может быть объяснен более сильным ингибирующим действием аскорбиновой кислоты на процесс окисления селенокарбамида растворенным кислородом по сравнению с антиоксидантным действием сульфита натрия. Причем концентрация аскорбиновой кислоты почти на порядок ниже содержания Na_2SO_3 в реакционной смеси. И что еще является немаловажным - исключается загрязнение пленки примесными серосодержащими соединениями.

По результатам выполненных экспериментов в изучаемой реакционной системе, содержащей аскорбиновую кислоту, были получены однородные зеркальные пленки селенида свинца, обладающие хорошей адгезией к подложке, рентгенограмма которой приведена на рисунке.



Основной фазой в пленках является кристаллический PbSe со структурой *B1* (PDFCardNo. 03-065-0133), имеющий гранецентрированную кубическую решетку, которая характерна для этого соединения (фаза отмечена на рентгенограмме). Поскольку толщина пленки не превышает 400 нм, на рентгенограмме присутствуют рефлексы, относящиеся к материалу ситалловой подложки, основу которой составляет рутил TiO₂ (PDFCardNo. 01-071-4513). Наличие каких-либо примесных фаз в составе пленки не установлено, т.е. использование в качестве анитиоксиданта селенокарбамида аскорбиновой кислоты обеспечивает получение более «чистого» полупроводникового материала.

Работа выполнена в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг.

1. Островская И.К., Ятлова Л.Е., Китаев Г.А., Великанов А.А. // Химия и химическая технология. 1977. Т. 20. Вып. 3. С. 319-322.
2. Марков В.Ф., Миронов М.П., Маскаева Л.Н., Брежнев С.В. // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 17. № 6. С. 22-32.
3. Марков В.Ф., Замараева Н.В., Зарубин И.В., Баканов В.М., Маскаева Л.Н. // Бутлеровские сообщения. 2011. Т.26. №12. С. 37-44.
4. Третьякова Н.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Мухамедзянов Х.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т.7. №2. С. 189-194.

ИОННЫЙ ОБМЕН И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

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

ФГБОУ ВО «ЧелГУ», ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001

Известно, что гетерополикислоты обладают ионообменными и протон-проводящими свойствами [1-3]. По-видимому, они обусловлены высокой трансляционной подвижностью протонов и их группировок. В связи с практическим применением наибольший интерес представляют композитные мембраны. В них в качестве компонент может быть использован поливиниловый спирт (ПВС) и полисурьмяная кислота (ПСК) [4]. Однако в литературе отсутствуют данные о таких материалах.

Целью данной работы являлось получение и исследование ионообменных свойств и протонной проводимости композитной мембраны на основе ПСК и ПВС.

Композитные мембраны были получены путем механического смешения ПВС и дисперсной ПСК. Образец представлял собой тонкую плёнку, нерастворимую в воде и имел состав: 15% ПСК, 77% ПВС (5%-ный раствор) и 8% глицерина.

Измерения протонной проводимости и диэлектрической релаксации провели на импеданс-метре Elins-1500J в диапазоне частот 0,1 Гц – 1 МГц и интервале температур 230 – 290 К.

Для исследования ионообменных свойств полученную мембрану помещали в растворы MeOH (где Me = Li, Na, K) заданной концентрации, выдерживали в течение 24 часов. Количество ионов металла, поглощённых композитной мембраной, определяли путём обратного потенциометрического титрования раствора MeOH раствором HCl (0,1н), измерения проводили с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-311.

Рассчитанная из полученных данных по точкам эквивалентности ионообменная ёмкость композитной мембраны составила 4,7 мг-экв/г (при замещении H^+/Li^+), 4,5 мг-экв/г (H^+/Na^+), 4,2 мг-экв/г (H^+/K^+).

Полученные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при различных температурах (рис.1, 2) свидетельствуют о реализации в образцах релаксационных процессов, связанных с транспортом протонов.

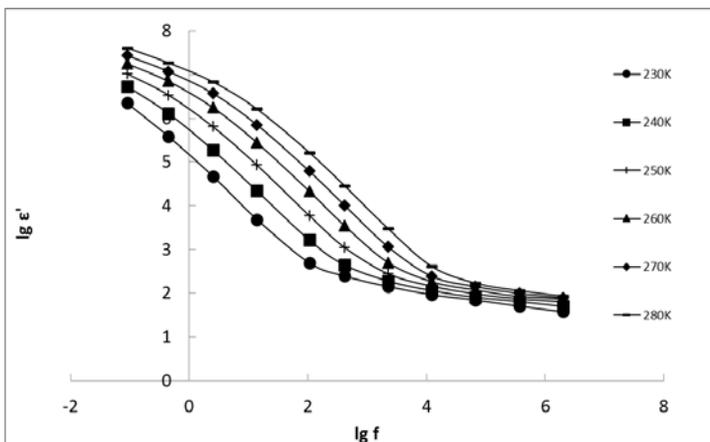


Рис.1 Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты при различных температурах

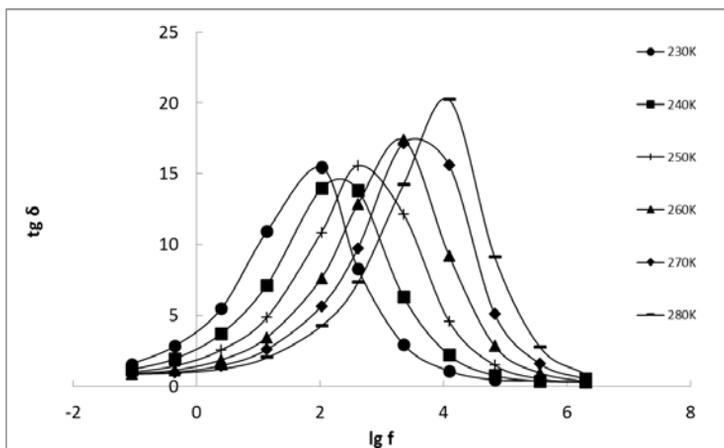


Рис. 2 Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при различных температурах

При высоких частотах протонная проводимость в большом интервале частот остается постоянной и обусловлена переносом заряда в пределах размера частиц (рис.3).

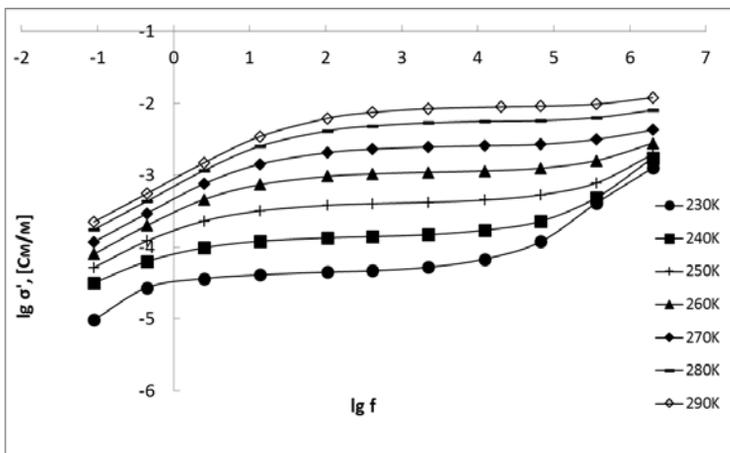


Рис. 3 Зависимость удельной проводимости от частоты при различных температурах

По-видимому, ионообменные свойства и протонная проводимость композитной мембраны обусловлены присутствием частиц ПСК. При этом ионный обмен протекает замещением протонов на ионы металла в структуре ПСК путем встречной диффузии, а протонная проводимость - транспортом протонов по системе водородных связей, образуемых молекулами воды в структуре.

1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 3. С. 191-220.
2. Стенина И.А., Котов В.Ю., Ярославцев А.Б. // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 8. С. 968 – 976.
3. Денисова Т.А., Иноземцев М.В., Максимова Л.Г., и др. // Журн. неорган. Химии. 1996. Т. 41, № 2. С. 192 – 196.
4. Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 7. С. 772-776.
5. Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 7. С. 777-782.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ФЕРРОБОРАТОВ $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = La - Lu$)

В.А. Чернышев, В.П. Петров, А.Е. Никифоров

УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Магнитные и магнитоэлектрические свойства редкоземельных ферроборатов интенсивно исследуются в различных лабораториях в течение последних десяти лет [1]. Исследование механизмов взаимодействия электрической и магнитной подсистем, а также спин-фононного и электрон-фононного взаимодействий в ферроборатах [1,2] приводит к необходимости изучения их фононных спектров. Первопринципные расчеты являются наиболее последовательным подходом для исследования структуры и динамики кристаллической решетки этих соединений, позволяющим интерпретировать имеющиеся экспериментальные данные, проанализировать связь «химический состав – структура – свойства» в этих соединениях.

В работе в рамках теории функционала плотности проведен *ab initio* расчет кристаллической структуры и фононного спектра кристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = La-Lu$). Определены координаты ионов в элементарной ячейке, постоянные решетки, частоты и типы фундаментальных колебаний, а также интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного отражения. Рассчитаны упругие постоянные кристаллов. Для низкочастотной A_2 моды в $RFe_3(BO_3)_4$ определена «затравочная» частота колебания, сильно взаимодействующего с электронным возбуждением на ионе празеодима. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Расчеты проводились в программе CRYSTAL14 [3], предназначенной для моделирования периодических структур в приближении МО ЛКАО.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.571.2014/К), Правительства РФ (контракт №02.A03.21.0006, постановление №211).

1. Костюченко Н.В., Попов А.И., Звездин А.К. // ФТТ 2012. Т. 54. С. 1493.
2. Песчанский А.В., Еременко А.В. и др. // ФНТ. 2014. Т. 40. № 2. С. 219.
3. Dovesi R., Orlando R. et al. // Int. J. Quantum Chem. 2014. V. 114. P. 1287.

ФИО	Стр.
Brontvein O.	105
Feuermann D.	105
Gordon J.M.	105
Houben L.	105
Levy M.	105
Lu Y.	132
Shi Q.F.	28
Tenne R.	105
Wolf Th.	228
Аббасова В.А.	3
Агаев Ф.Г.	142
Агажанов А.	285
Акашев Л.А.	64
Аксенова Т.И.	23, 328
Алвердиев И.Дж.	3
Алекберзаде Г.И.	142
Александров Д.С.,	5
Алексеев С.Г.	160
Алексеева Т.А.	223
Алиев З.С.	239
Алиев И.И.	230
Альмяшев В.И.	154
Альмяшева О.В.	7, 8, 342
Аминов Т.Г.	9
Ананченко Б.А.	174
Андреева В.Д.,	5
Андриевский Р.А.	12
Анимица И.Е.	101
Антонов Б.Д.	78
Ануфриева О.И.	228, 229
Анчаров А.И.	95
Арапова И.Ю.	60
Аришина К.В.	13

Афонасенко Т.Н.	243
Бабанлы К.Н.	230
Бабанлы М.Б.	142, 221, 239
Базуев Г.В.,	16, 304
Байков Ю.М.	18, 20, 23
Бакланова И.В.	25, 64, 98, 178, 306, 309
Бакланова Н.И.	214, 215, 261, 318
Бакланова Я.В.	28, 60, 101, 210
Баковец В.В.	285
Балдаев Л.Х.	87
Бамбуров В.Г.	119, 325
Банников В.В.	29, 294
Банных Д.А.	318
Барашев Н.Р.	199, 201
Барбин Н.М.	160
Бардаханов С.П.	327
Барыкина Ю.А.	31, 315
Бездетнова А. Е.	33
Бекетов А.Р.	36
Белеванцев В.И.	38
Беленков Е.А.	41, 171, 297
Беленкова Т.Е.	44
Белов Д.А.	266
Беляков С.А.	47, 49
Бергер И.Ф.	306
Берёзин А.С.	214
Березин С.С.	51, 120, 286
Бибанаева С.А.	54, 55
Блинова Т.А.	174
Богдан Н.О.	206
Богданова Е.А.	56, 58
Бочкарева А.А.	343
Брежестовских М.С.	341
Бузлуков А.Л.	60
Булавченко О.А.	243

Булдакова Л.Ю.	25, 163, 255
Булина Н.В.	251
Бурмистров В.А.	352
Бутин В. А.	63
Бушева Е.В.	9
Буянова Е.С.	13, 193, 195, 206
Быков В.А.	314
Бычков А.Л.	251
Важенин В.А.	232
Василевская А.К.	7, 257
Васин А.А.	64
Ведагин А.А.	189
Великанова Т.В.	341
Веретенников Л. М.	168
Владими́рова Е.В.	98, 102
Вовкотруб Э.Г.	64, 67, 269, 271
Войт А.В.	133
Волков И.В.	144
Ворожцов В.А.	289, 290
Ворох А.С.	163, 197
Ворсина И.А.	69, 72, 95
Восмериков С.В.	69, 72, 95
Вязовкин И.В.	228, 229
Галахов В.Р.	311
Галимов Д.М.,	111
Гасанова З.Т.	239
Гельфонд Н.В.	229
Гижевский Б.А.	311
Гилёв А.Р.	75, 129
Гильдерман В.К.	78
Гимазтдинова М.М.	81
Глухова И.А.	82, 301
Головкин Б.Г.	85
Гончаров О.Ю.	87
Горбунова Т.И.	163
Горелов В.П.,	23

Грачева И.Н.	127
Грешняков В.А.	41
Гржегоржевский К.В.	319
Григоров И.Г.	58, 89, 92
Григорьева Т.Ф.	69, 72, 95
Грызлов Д.Ю.	148
Гурбанов Г.Б.	3
Гусаров В.В.	7, 216
Гуськов В.Н.	87
Гушшамова В.Н.	199, 201
Гырдасова О.И.	25, 98, 178, 181
Десяткина Е.Т.	69, 72, 95
Денисова Т.А.	28, 60, 101
Джафаров Я.И.	239
Диденко Н.А.	133
Дмитриев А.В.	102
Дьячкова Т.В.	103, 181
Егоров В.М.	20
Емельянова Ю.В.	195
Еняшин А.Н.	105, 106, 107, 132, 209, 258
Ермакова Л.В.	102, 211, 232, 325
Ермолаев В.Н.	328
Ермолаев Ю.В.	328
Ершов А.Е.	338
Железников К.А.	102, 108
Жеребцов Д.А.	111, 157
Жук Н. А.	63, 167, 265
Жуков В.П.	25, 113, 116, 125, 178, 181
Журавлев В. Д.	119, 211, 232, 309
Заболоцкая Е.В..	108, 211, 232, 263
Завражных А.Ю.	51, 120, 286
Завьялов А.П.,	327
Зайнулин Ю.Г.	103
Зайнулина В.М.	123, 125
Зайцева Н.А.	127
Запевалов А.Я.	163

Захаров Д.М.	129
Захарова Г.С.	132
Заяц С.В.	64
Здоровец М.В.	166
Земляной К.Г.	240
Земскова Л.А.	133
Зобов К.Н.,	327
Зубков В.Г.	28, 31, 209, 210, 306
Зуев А.Ю.	288
Зуев М.Г.	64, 136
Ибадова Г.И.	221
Ибрагимова З.М.	137, 349
Иваненко В.И.	202
Иванов И.Л.	288, 319
Ивановских К.В.	28
Ивонина М.В.	140
Илатовская М.О.	280
Ильвес В.Г.	136
Ильина Е.А.	141
Имамалиева С.З.	142
Иошин А.А.	144
Кадырова Н.И.	330
Каймиева О.С.	193, 206
Калинина Л.А.	174
Капаев Р.Р.	146, 148
Карачевцев Ф.Н.	289, 290
Карпов О.Н.	151
Карпова Т.С.	274
Кевсер Дж.	230
Келлерман Д.Г.	31, 102, 108, 315
Кириллова С.А.	154, 272
Киселев Е.А.	75, 129
Кичигин В.И.	333
Клещев Д.Г.	157
Климова-Корсмик О.Г.,	5
Клындюк А.И.	151

Кобелев А.М.	160
Коваленко Л.Ю.	352
Кожевников В.Л.	123, 254
Кожевникова Н.С.	163
Козлова М.Н.	106, 107
Козловский А.Л.	166
Кокшарова Л.А.	167
Колосов В. Ю.	168
Комлев А.А.	8
Компан М.Е.	23
Коротин М.А.	123, 125
Косяков А.В.	120
Коченгин А.Е.	171
Кочнев А. В.	33
Кошелева Е.В.	174
Красилин А.А.	177
Красильников В.Н.	25, 98, 178, 181, 184, 306, 309
Красненко Т.И.	127, 263
Краснов А.Г.	187
Кривошапкин П.В.	189
Кривошапкина Е.Ф.	189
Кротов В.Е.	191
Кружков Д.А.	193
Крылов А.А.	195
Кузнецов В.Я.	202
Кузнецов М.В.	184, 197
Кузьмин А.В.	49
Куклин И.Э.	199
Куклин И.Э.	201
Кулова Т.Л.	146, 148, 246
Куншина Г.Б.	202
Куриленко А.С.	223
Курлов В.Н.	338
Кутявина А. Д.	203
Лазорьяк Б.И.	266
Латош И.Н.	54, 55

Левина А.А.	206
Леонидов И.А.	254
Леонидов И.И.	28, 210
Липина О.А.	28, 209, 210
Лобачевская Н.И.	211, 232, 309
Лозанов В.В.	214, 215, 318
Ломанова Н.А.	216
Ломовский О.И.	251
Лопатин С.И.	289, 290
Лютое В. П.	63, 167, 265
Ляхов Н.З.	69, 72, 95
Макеев Б. А.	63, 167, 265
Макеева И.Р.	218
Максимова Л.Г.	28
Мамедов А.Н.	221
Мараева Е.В.,	301
Марков В. Ф.	33, 82, 137, 203, 223, 225, 349
Марченков В.В.	98, 181
Маскаева Л. Н.	33, 82, 137, 203, 223, 225, 349
Мацкевич М.Ю.	228, 229
Мацкевич Н.И.	228, 229
Машадиева Л.Ф.	3, 230
Медведева Н.И.	31
Мелех Б.Т.	23
Мелкозерова М.А.	98, 210, 211, 232
Мельникова А.А.	319
Мельникова Н.В.	330
Меренцов А.И.	341
Месилов В.В.	311
Мирасов В.Ш.	157
Мирзоева Р.Дж.	221
Митрохин Ю.С.	235, 236
Михайличенко Т.В.	174
Михайлов В.А.	314
Михайлов Г.Г.	111
Михайловская З.А.	13, 237

Мишаков И.В.	189
Морозов В.А.	266
Морозова М.В.	206
Мусаева С.С.	239
Наумов Н.Г.	285
Наумов С.В.	283, 311
Непомилуев А.М.	240
Нечаев Г.В.	240
Низовцев А.Н.	63, 167, 265
Никитина Ю.А.	330
Никифоров А.Е.	355
Николаенко И.В.	127
Никулин Е.И.	18, 20
Никулина О.С.	243
Новикова С.А.	146, 148, 246
Новоторцев В.М.	9
Номоев А.В.,	327
Носов А.П.	274
Оглезнева С.А.	249
Огородников И.И.	197
Окушко А.И.	51, 286
Онуфриева Т.А.	127, 263
Палицына А.А.	314
Пантюхина М.И.	346
Панчук В.В.	216
Пасечник Л.А.	282
Патракеев М.В.	254
Пахомов Р.А.	280
Первова М.Г.	163
Перевозчикова М.А.	181
Перевозчикова Ю.А.	98
Петров В.П.	355
Петрова С.А.	13, 206, 263
Пийр И.В.	187
Пирогов А.Н.	274, 315
Пищур Д.П.	285

Подгорбунских Е.М.	251
Подмогов А. Б.	33
Политов Б.В.	254
Поляков Е.В.	144, 184, 255
Понамарева А.А	301
Попков В.И.	81, 257
Попов И.С.	258
Посохова С.М.	237
Прокип В.Э.	261
Пряничников С.В.	300, 314
Пьянкова Д.В.	237
Раднаев А.Р.	327
Расковалов А.А.	141
Резницких О.Г.	240
Романенко А.И.	285
Ротермель М.В.	263
Рыжих А.П.	38
Рычкова Л.В.	265
Сабирзянов Н.А.	56, 58, 282
Савина А.А.	60, 266
Салюлев А.Б.	67, 269, 271
Самигуллина Р.Ф.	127, 263
Свинолупова А.С.	272
Сеитов А.С.	328
Семенов В.Г.	216
Семерикова А.Н.	228
Сёмкин М.А.	274, 315
Сергеева А.В.	286
Сизов В.В.	140
Сим Х.	315
Симоненко В.А.	277
Синёва С.И.	280
Скачков В.М.	54, 55, 56, 58, 282
Скундин А.М.	146, 148, 246
Скутина Л.С.	319
Смирнова З.И.	137, 349

Снегуров П.А.	140
Соковнин С.Ю.	136
Солин Н.И.	283
Солодовникова З.А.	266
Сотников А.В.	285
Спесивцева А.П.	51, 286
Старых Р.В.	5, 280
Стенина И.А.	246
Степарук А.С.	288
Столярова В.Л.	289, 290
Суетин Д.В.	291, 294
Сунцов А.Ю.	254, 263
Сурат Л.Л.	209, 210
Суслов Е.А.	341, 346
Таракина Н.В.	16, 184
Телегин С.В.	283, 311
Теплых А.Е.	274
Терентьев Д.И.	160
Тими́на А.А.	301
Тиньгаев М.И.	297
Титов А.Н.	341
Титова С.Г.	263, 300
Толкачева А.С.	322
Толочко Б.П.	95
Тугова Е.А.	81, 151
Туленин С.С.	82, 137, 301
Туркин Д.И.	304
Тусеев Т.Т.	328
Тютюнник А.П.	16, 28, 103, 127, 181, 209, 210, 306, 309
Удалова Т.А.	72, 95
Удинцева М.С.	311
Упоров С.А.	314
Упорова Н.С.	314
Урусова Н.В.	315
Устюгова В.С.	137, 349
Уткин А.В.	318

Ушакова Ю.Н.	174
Файзуллин Р.Р.	87
Фалин К.М.	280
Фёдоров В.Е.	106, 107
Фетисов А.В.	300
Филонова Е.А.	319
Форостяная Н.А.	203, 225
Хазиева А.Н.	322
Хайкина Е.Г.	60, 266
Халиуллин Ш.М.	119, 325
Хартаева Э.Ч.,	327
Хлебников Н.А.	184, 199, 201, 255
Храпова Е.К.	177
Хромушин И.В.	23
Хромушин И.В.	328
Цветков Д.С.	288
Целовальников М.Д.	101
Цуканов Р.Р.	255
Цыбуля С.В.	243
Цырульников П.Г.	243
Чежина Н. В.	63, 167, 265
Чеканников А.А.	146
Черепанов В.А.	75, 129
Черненко К.К.	120
Чернов В.М.	44
Чернышев В.А.	355
Чупахина Т.И.	330
Чуфаров А.Ю.	209, 210
Шабунина Г.Г.	9
Шалаева Е.В.	108
Шамин С.Н.	311
Шашмурин Ю. Г.	33
Шаяпов В.Р.	214
Шаяпов В.Р.	261
Шевелин П.Ю.	346
Шевчук С. С.	63, 167, 265

Шеин А.Б.	333
Шеин И.Р.	187, 294, 336
Шестаков А.Ф.	337
Шикунов С.Л.	338
Широкова А.Г.	58
Шкварин А.С.	341
Шкварина Е.Г.	341
Шкерин С.Н.	47, 49, 322
Шуклина А.И.,	342
Шульц О.В.	343
Щелканова М.С.	346
Юрк В.М.	137, 349
Юсибов Ю.А.	3, 230
Юшков А. А.	168
Яковлева Е.А.	330
Янченко М.Ю.	163
Ярмошенко Ю.М.	341
Ярославцев А.Б.	146, 148, 246
Ярошенко Ф.А.	352
Яценко С.П.	282
Яшина Л.В.	197

Научное издание

«ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ –
2016», XI СЕМИНАР «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»
Всероссийская конференция СБОРНИК ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИИ

Рекомендовано к изданию
Учёным советом ИХТТ УрО РАН, Президиумом УрО РАН

Ответственный за выпуск
д.х.н. Т.А. Денисова

Компьютерная верстка
Е.В. Карповой

Оригинал-макет изготовлен согласно представленным авторами
материалов, в которых не содержится данных, не подлежащих открытой
публикации

ISBN 978-5-7691-2444-0



Подписано к печати 02.09.2016. Формат 60^х84¹/₁₆. Объем 23 п.л.

ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук

620990 Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
www.ihim.uran.ru

Типография «Межрегиональный издательский центр»
620109, г. Екатеринбург, ул. Крылова, 27
tipogr-7@yandex.ru