СОДЕРЖАНИЕ

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

В 2011 году факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова отмечает юбилей – 20 лет со дня основания факультета. В 1991 году факультет (тогда Высший колледж наук о материалах) создавался как междисциплинарное учебное заведение, задачей которого была подготовка высококвалифицированных специалистов, способных проводить исследования в смежных областях химии, физики и механики. За время обучения на ФНМ студенты приобретают усиленную общенаучную подготовку и хорошие навыки экспериментальной работы.

С недавних пор факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 510500 – «Химия» (магистерская программа 510510 «Химия твердого тела»).

Программа подготовки магистров включает в себя лекционные курсы, реализующие специальные («Конструкционные наноматериалы», «Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия», «Фундаментальные основы нанотехнологий») и гуманитарные дисциплины направления («История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», «Философские проблемы естествознания», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), дисциплины по выбору студентов, а также практические занятия, позволяющие студентам осваивать новейшее синтетическое и исследовательское оборудование. Так, магистранты 1 года обучения осваивают начальную часть спецпрактикума «Методы исследования неорганических материалов», в рамках которой знакомятся с основными принципами работы современных приборов, использующихся при исследовании физико-химических и механических свойств материалов. Магистранты 2 года проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума (так называемый «Приборный практикум»), основной задачей которой является подготовка квалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на вполне конкретном сложном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикума «Методы исследования неорганических материалов» в значительной мере являются вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетного для факультета научного направления «Нанотехнологии и наноматериалы».

В весеннем семестре магистранты 1 года обучения проходят практику в сторонних научно-исследовательских организациях. Администрация факультета всячески поощряет прохождение студентами зарубежных стажировок. Такие стажировки позволяют студентам знакомиться с работой ведущих научных коллективов, развивать свои навыки материаловедов-исследователей в рамках разных научных школ, практиковаться в общении на иностранных языках. Во время практики студенты налаживают научные контакты, обогащаются научными идеями, что закладывает фундамент его научной репутации на следующих уровнях образования (аспирантура, докторантура). В 2010 году из 22 студентов зарубежную практику прошли 13 человек. Они работали в таких учебно-научных и научных центрах, как Научно-исследовательский центр Дрезден-Россендорф (Германия), Университет г. Кельна (Германия), Университет г. Антверпена (Бельгия), Технический университет г. Брауншвейга (Германия), Korea Research Institute of Bioscience & Biotechnology (Корея), University of Oulu (Финляндия, Университет г. Бохума (Германия) и др.

Студенты ФНМ имеют уникальную возможность осуществлять научную деятельность и, следовательно, выполнять квалификационные работы, не только в подразделениях Московского университета, но и в институтах РАН. Факультет наук о материалах активно сотрудничает с такими институтами РАН, как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Институт проблем химической физики (г. Черноголовка), Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Институт физико-химических проблем керамических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2009-2010 годы представлено в таблице.

Сведения о выпускниках магистратуры.

	2009	2010
Число студентов, защищавших диплом	16	17
Число работ, выполненных в институтах РАН	3	1
Число студентов, имеющих публикации	16	17
Общее число публикаций, из них статей, заявок на патент патентов	237 51 4	283 80 2 2
Число оценок «отлично» «хорошо» «удовлетв.»	14 2 0	12 4 1
Число работ, отмеченных ГАК	3	4
Число дипломов с отличием	8	7
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	9	11

В 2011 году магистерские диссертации будут защищать 22 выпускника. Общее число их публикаций составляет 342, из них 64 статьи, 1 заявка на патент. Магистерские диссертации выполнялись, в основном, в лабораториях кафедры неорганической химии химического факультета МГУ. Оценивать работы будет высококвалифицированная Комиссия, возглавляемая директором Института физической химии и электрохимии РАН академиком РАН Цивадзе Асланом Юсуповичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН и Госкорпорации «Российская Корпорация Нанотехнологий».

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ

1	Цивадзе Аслан Юсупович (председатель)	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института физической химии и Электрохимии РАН
2	Третьяков Юрий Дмитриевич	академик РАН, доктор хим. наук, проф., декан ФНМ МГУ
3	Новоторцев Владимир Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор ИОНХ РАН
4	Алымов Михаил Иванович	член-корр. РАН, доктор техн. наук, проф., зав. лабораторией, ИМЕТ РАН
5	Баринов Сергей Миронович	член-корр. РАН, доктор техн. наук, зам. директора института металлургии и материаловедения РАН

6	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
7	Иванов Виктор Владимирович	член-корр. РАН доктор физ.-мат. наук, ген. директор Метрологического центра ГК «Российская Корпорация Нанотехнологий»
8	Тананаев Иван Гундарович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., директор Озерского технологического института НИЯУ МИФИ
9	Тарасова Наталия Павловна	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева
10	Чекмарев Александр Михайлович	член-корр. РАН, д.т.н., проф., научный руководитель Института материалов современной энергетики и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева
11	Юртов Евгений Васильевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., РХТУ им. Д.И. Менделеева
12	Антипов Евгений Викторович	доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
13	Добровольский Юрий Анатольевич	доктор хим. наук, зав. лабораторией, институт проблем хим. физики РАН
14	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, с.н.с., химический ф-т МГУ
15	Суздалев Игорь Петрович	доктор физ.-мат. наук, проф., зав. лабораторией, ИХФ РАН
16	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
17	Юровская Марина Абрамовна	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
18	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, с.н.с., химический ф-т МГУ
19	Бердоносов Петр Сергеевич	кандидат хим. наук, ст. преп., химический ф-т МГУ
20	Гаршев Алексей Викторович	кандидат хим. наук, ст. преп., ФНМ МГУ
21	Гольдт Илья Валерьевич	кандидат хим. наук, руководитель отдела наноматериалов департамента научно-технической экспертизы ГК «Российская Корпорация Нанотехнологий»
22	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
23	Шаталова Татьяна Борисовна	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2010 г.

№	ФИО	Тема работы	Место выполнения работы	Научный руководитель	Рецензент
			3 июня, пятница		
1	Кочергинская Полина Борисовна	Функционализация квантовых точек CdTe олигонуклеотидами	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н., асс. Иткис Д.М., к.х.н. Коршун В.А.	к.х.н., н.с. Зацепин Т.С., каф. химии природных соединений, химич. ф-т МГУ
2	Тарасов Алексей Борисович	Микро- и наноструктурированные материалы на основе диоксида титана, полученные с использованием контролируемого гидролиза $TiCl_4$	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	д.х.н., проф. Гудилин Е.А.	к.х.н., в.н.с. Волков В.В., Институт кристаллографии РАН
3	Бабынина Анастасия Владимировна	Синтез и исследование коллоидных квантовых точек CdSe в качестве фотосенсибилизаторов оксидных матриц	лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Васильев Р.Б., д.х.н., доц. Румянцева М.Н.	к.х.н., с.н.с. Иванов В.К., Институт общей и неорганич. химии РАН
4	Дубов Александр Леонидович	«Интеллигентный» дизайн супергидрофобных поверхностей для микрофлюидики	лаб. физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН	д.ф.-м.н., проф. Виноградова О.И.	д.ф.-м.н., в.н.с. Галлямов М.О., каф. физики полимеров и кристаллов, физич. ф-т МГУ
5	Харламова Марианна Вячеславовна	Структура и электронные свойства нанокомпозитов на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н., доц. Елисеев А.А.	к.ф.-м.н., зав.лаб. Образцова Е.Д., Институт общей физики РАН

4 июня, суббота					
№	**ФИО**	**Тема работы**	**Место выполнения работы**	**Научный руководитель**	**Рецензент**
1	Евдокимов Павел Владимирович	Биорезорбируемые материалы на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н. доц. Путляев В.И.	д.биол.н., к.х.н., с.н.с. Федотов Г.Н., ф-т почвоведения МГУ
2	Кукуева Елена Вячеславовна	Резорбируемая композиционная керамика на основе продуктов термолиза октакальциевого фосфата	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н. доц. Путляев В.И.	к.т.н., н.с. Лукина Ю.С., Центр. институт травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова
3	Капитанова Олеся Олеговна	Наноструктуры на основе оксида цинка и углеродных материалов	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н., в.н.с. Баранов А.Н.	к.х.н., с.н.с. Дорофеев С.Г., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
4	Лукацкая Мария Романовна	Нитевидные металлические наноструктуры: электрохимическое формирование и изучение транспортных свойств	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н., н.с. Напольский К.С.	д.х.н, доц. Васильев С.Ю., каф. электрохимии, химич. ф-т МГУ
5	Зыкин Михаил Александрович	Исследование природы окраски медьсодержащих фосфатов стронция со структурой апатита	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	д.х.н., проф. Казин П.Е.	к.х.н., с.н.с. Малахо А.П., каф. химич. технологии и новых материалов, химич. ф-т МГУ
6	Петров Никита Алексеевич	Синтез монодоменных высококоэрцитивных частиц $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ методом кристаллизации стекол в системе SrO-Fe_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	д.х.н., проф. Казин П.Е.	к.ф.-м.н., зав.лаб. Менушенков В.П., Нацоин. Исслед. технологич. университет МИСиС

6 июня, понедельник					
№	**ФИО**	**Тема работы**	**Место выполнения работы**	**Научный руководитель**	**Рецензент**
1	Плешков Дмитрий Николаевич	Синтез, структура и фотолюминесцентные свойства комплексов фторированных β-дикетонатов Eu(III) с *O*-донорными бидентатными лигандами	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганич. химии	д.х.н. проф. Кузьмина Н.П.	к.х.н., в.н.с. Баранов А.Н., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
2	Акбашев Андрей Рамирович	Поиск новых тонкопленочных мультиферроиков на основе гексагональных ферритов РЗЭ	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганич. химии	д.х.н., проф. Кауль А.Р.	к.х.н., в.н.с. Шляхтин О.А., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
3	Лаврёнов Иван Валентинович	Получение тонких плёнок смешанных оксидов РЗЭ методом химического осаждения из раствора	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганич. химии	д.х.н. проф. Кузьмина Н.П.	к.х.н., с.н.с. Иванов В.К., Институт общей и неорганич. химии РАН
4	Чендев Владимир Юрьевич	Синтез, структура и сверхпроводящие свойства тонких эпитаксиальных пленок $RBa_2Cu_3O_7$ (R=Y, Lu) с оксидными нановключениями	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганич. химии	к.х.н. Самойленков С.В.	д.х.н, доц. Казин П.Е., каф. неорганич. Химии, химич. ф-т МГУ
5	Коложвари Борис Алексеевич	Формирование цеолитного слоя NaA на керамических подложках при получении композитных мембран	лаб. кинетики и катализа, каф. физич. химии, химич. ф-т	к.х.н. с.н.с. Смирнов А.В., н.с. Федосов Д.А.	д.х.н., доц. Румянцева М.Н., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ

7 июня, вторник					
№	**ФИО**	**Тема работы**	**Место выполнения работы**	**Научный руководитель**	**Рецензент**
1	Романчук Анна Юрьевна	Сорбция, окислительно-восстановительное поведение плутония и образование наночастиц $PuO_2 \cdot nH_2O$ в коллоидных суспензиях гематита	лаб. дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, каф. радиохимии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Калмыков С.Н.	в.н.с., д.х.н. Масленников А.Г., Институт физич. химии и электрохимии РАН
2	Смирнов Евгений Алексеевич	Сферические частицы диоксида титана с высокой площадью удельной поверхности: получение и свойства	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н., ст. преп. Гаршев А.В.	к.х.н., с.н.с. Лысков Н.В., Институт проблем химической физики РАН.
3	Сеидова Рена Гафаровна	Композиты на основе микросфер диоксида кремния и наночастиц серебра	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	д.х.н., проф. Гудилин Е.А., асп. Семенова А.А.	к.х.н., в.н.с. Оленин А.Ю., каф. химии нефти и органич. катализа, химич. ф-т МГУ
4	Низамов Тимур Радикович	Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра	лаб. органич. катализа, каф. химии нефти и органич. катализа, химич. ф-т	к.х.н., в.н.с. Оленин А.Ю.	д.фарм.н., к.х.н., с.н.с. Кондаков С.Э., каф. химич. кинетики, химич. ф-т МГУ
5	Самсонова Елена Валерьевна	Синтез и исследование люминесцентных свойств нанокомпозитов типа «опал-люминофор»	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	д.ф.-м.н. Орловский Ю.В., к.ф.-м.н. Климонский С.О. Консультант: к.х.н. Елисеева С.В.	д.ф.-м.н., доц. Федянин А.А., физический ф-т МГУ
6	Егорова Байирта Владимировна	Борат галогениды некоторых двухвалентных металлов и висмута: взаимосвязь состав – кристаллическая структура – нелинейно оптические свойства	лаб. направленного неорганич. синтеза, каф. неорганич. химии, химич. ф-т	д.х.н., проф. Долгих В.А.	д.х.н., проф. Лазоряк Б.И., каф. химич. технологии и новых материалов, химич. ф-т МГУ

Аннотации магистерских диссертаций

Функционализация квантовых точек CdTe олигонуклеотидами

Кочергинская П.Б.

Руководители: к.х.н., асс. Иткис Д.М., к.х.н. Коршун В.А.

Применение квантовых точек (КТ) в биологии и медицине в качестве люминесцентных меток открывает широкие возможности для биоанализа в виду их высокой яркости, фотостабильности, а также возможности варьирования оптических характеристик путем изменения состава, размера и химической модификации. Получение стабильных конъюгатов неорганических нанокристаллов с биомолекулами, особенно с нуклеиновыми кислотама, с заданной стехиометрией, в том числе с заданным соотношением числа биологических молекул на одну наночастицу, является сложной биохимической задачей. На сегодняшний день существует несколько подходов для иммобилизации нуклеиновых кислот на квантовым точках. К ним относятся подходы, связанные с процессами сорбции, присоединение заряженных НК при помощи электростатических взаимодействий или различных специфических белковых взаимодействий, а также за счет образования ковалентных связей при использовании специфических функциональных групп. В последнем случае удается контролировать стехиометрию образующегося конъюгата, однако это приводит к конъюгатам с низкой стабильностью из-за динамического обмена лигандов.

С целью увеличения стабильности конъюгатов в данной работе был разработан метод, основанный на использовании специального линкера, способствующего полидентатному присоединению олигомеров ДНК к наночастицам. В ходе работы была разработана методика двухстадийного синтеза гидрозолей полупроводниковых нанокристаллов теллурида кадмия. На первой стадии при взаимодействии между перхлоратом кадмия и теллуроводородом в присутствии стабилизатора - тиогликолевой кислоты - был получен прекурсор. На второй стадии в результате термической обработки прекурсора происходило образование и рост квантовых точек (КТ) CdTe. Очистку синтезированных образцов от избытка перхлората кадмия и других реагентов проводили при помощи диализа, что позволило снизить содержание избыточного кадмия в образцах почти в 10 раз. Размер полученных нанокристаллов определяли на основании статистического анализа результатов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Показано, что используемая методика позволяет получать частицы с контролируемым размером в интервале от 2,5 до 4,5 нм с максимум пика люминесценции в диапазоне от 500 до 650 нм.

Для увеличения стабильности полупроводниковых нанокристаллов в работе разработана процедура замены стабилизатора тиогликолвой кислоты на дигидролипоевую. Исследования электрофоретической подвижности нанокристаллов и их оптических свойств показали, что замена стабилизатора не приводит к изменению основных оптических характеристик, при этом стабильность гидрозолей и наночастиц возрастает на несколько порядков. С целью последующего присоединения протяженного ацетиленсодержащего фрагмента двуцепочечной ДНК карбоксильные группы на поверхности нанокристаллов модифицировали триамином, содержащим алифатическую азидогруппу, в присутствии конденсирующих реагентов.

Реакция циклоприсоединения азидов и алкинов в присутствии каталитических количеств Cu(I) весьма удобна для модификации нуклеиновых кислот. Подобраны условия синтеза новых стабильных конъюгатов КТ-ДНК состава 1:1; полученные конъюгаты охарактеризованы физико-химическими методами, в том числе с помощью атомно-силовой микроскопии. Обсуждаются возможности практического применения полученных препаратов химически модифицированных квантовых точек.

Публикации выпускника:

1. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А., Третьяков Ю.Д. *Особенности роста и анализ сенсорных свойств нитевидных кристаллов SnO_2 //* **Альтернативная экология и энергетика,** 2007, №9, с.11-15.
2. Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Семененко Д.А., Кочергинская П.Б., Иткис Д.М. *Физико-химические особенности металлооксидных нитевидных кристаллов//* **Известия Академии наук. Серия химическая,** 2008, №5, с.1023-1034.
3. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А. *Гидрозоли квантовых точек CdTe //* **VII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неоргической химии и материаловедения»,** 2008, Звенигород.
4. Кочергинская П.Б. *Гидрозоли квантовых точек CdTe //* **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007, с.53.
5. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А. *Рост нитевидных кристаллов SnO_2* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике ИОНХ,** Москва, 2006, с.72-73.
6. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А. *Рост нитевидных кристаллов SnO_2 //* **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006, с.431.
7. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А. *Рост нитевидных кристаллов SnO_2 //* **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007, с.433.
8. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А. *Рост нитевидных кристаллов SnO_2 //* **XVI Менделеевский конкурс студентов химиков**, Самара, 2007, с.63.

9. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А. *Рост нитевидных кристаллов SnO_2* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция**, Москва, 2007, с.29-30.

Микро- и наноструктурированные материалы на основе диоксида титана, полученные с использованием контролируемого гидролиза $TiCl_4$

Тарасов А.Б.

Руководитель: д.х.н., проф. Гудилин Е.А.

Диоксид титана, широко используемый в качестве белого пигмента в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной и полимерной промышленностях, последние десятилетия привлекает все большее внимание в связи с его уникальными физико-химическими свойствами. Так, была продемонстрирована возможность использования диоксида титана при создании сенсорных элементов, электродных материалов, элементов солнечных баратеей, мембран, носителей катализаторов, материалов неподвижной фазы в ВЭЖХ, в качестве эффективного фотокатализатора и т.д. В настоящее время предложено большое количество методов синтеза различных типов наноматериалов на основе диоксида титана как в лабораторных условиях, так и в промышленности, основанных на гидролизе титан-содержащих соединений.

Целью данной работы является исследование основных закономерностей формирования кристаллического диоксида титана в процессе термогидролиза $TiCl_4$ в водных растворах и при гидролизе паров $TiCl_4$ в среде водных аэрозолей.

Диоксид титана синтезировали по оригинальной методике с использованием специально созданной экспериментальной установки, состоящей из двух частей: в первой поток паров $TiCl_4$ смешивается в Y-образной трубке с потоком водного аэрозоля. При этом происходит сложный многостадийный процесс гидролиза тетрахлорида титана в газовой фазе по реакции с парами воды и в конденсированной фазе на поверхности и в объеме капель воды. Образующиеся в результате продукты гидролиза попадают затем вторую часть установки, представляющую собой трубчатую печь с кварцевым реактором, где подвергаются термической обработке с образованием кристаллического диоксида титана. Полученные порошки диоксида титана исследованы методами РФА, РЭМ, ПЭМ, ИК и УФ-видимой спектроскопии, капиллярной адсорбцией азота, ДТА, ТГА. Фундаментальные особенности процессов, протекающих на первом этапе синтеза, систематически исследованы in-situ и ex-situ методами МУРР, ПЭМ, РЭМ, РФА, pH-, T-измерениями термогидролиза в газовой фазе и в растворе. Реакции в газовой фазе дополнительно изучены методом малоуглового рассеивания рентгеновского излучения на специально сконструированной проточной газовой ячейке в Курчатовском центре синхротронного излучения. Реакции в объеме капель смоделированны реакцией термогидролиза водных растворов тетрахлорида титана и также изучены методом МУРР на лабораторной установке.

На основании полученных экспериментальных данных предложена общая феноменологическая модель процесса и явлений на поверхности и в объеме капель аэрозоля. Полученные материалы обладают выраженной фотокаталитической активностью и могут найти различные практические применения.

Публикации выпускника:

1. Григорьева А.В., Аникина А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Кнотько А.В., Волков В.В., Дембо К.А., Третьяков Ю.Д.. *Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия (V) //* **ДАН Химия**, 2006, т.410, №4, с.482-486.
2. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Волков В.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез, структура и свойства нанотрубок пентаоксида ванадия.* **Физика и химия стекла** // 2007, т.33, №3, с.232-236.
3. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Дерлюкова Л.Е., Напольский К.С., Гудилин Е.А., Добровольский Ю.А., Третьяков Ю.Д. *Сенсорная и каталитическая активность двухкомпонентного катализатора на основе наноструктурированного* TiO_2 *и наночастиц платины* // **Альтернативная Энергетика и Экология,** 2007, №11, с.151-154.
4. Grigorieva A.V., Tarasov A.B., Goodilin E.A., Badalyan S.M., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Birkner A., Tretyakov Yu.D. *Sensor properties of vanadium oxide nanotubes //* **Mendeleev Commun**., 2008, Vol.18, № 1, P.6-7.
5. Tarasov A.B. *Self-repair materials //* **International science journal for alternative energy and ecology**, 2008, №1, p.141-146
6. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Ануфриева Т.А., Дерлюкова Л.Е., Вячеславов А.С., Гудилин Е.А. *Многостенные нанотрубки на основе оксидов титана и ванадия как полифункциональные компоненты платиновых катализаторов «дожигания» угарного газа* // **Вестник МИТХТ**, 2008, т.3, №1, с.59-63.
7. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B., Derlyukova L.E., Anufrieva T.A., Dobrovolskii Yu.A, Tretyakov Yu.D. *Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process* // **Applied Catalysis A: General**, 2009, Vol. 362, I. 1-2, p. 20-25.
8. A.Tarasov, V.Goertz, E.Goodilin, H.Nirschl, *Hydrolytic stages of titania nanoparticles formation jointly studied by SAXS, DLS and TEM*, **Journal of Nanoparticle Research** // 2011, corrected proof.
9. Grigorieva A.V., Tarasov A.B., Goodilin E.A., Volkov V.V. *Structural and electrochemical properties of vanadium pentoxide nanotubes //* **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites,** Saint-Petersburg, 2006, P.25-26.

10. Григорьева А.В., Журавлев А.О., Тарасов А.Б. *Применение нанотубуленов оксида марганца в катализе* // **«Индустрия наносистем и материалов»**, Зеленоград, 2006, с.83-84.
11. Григорьева А.В., Волков В.В., Дембо К.А., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Третьяков Ю.Д. *Изучение процесса формирования нанотубуленов оксида ванадия при гидротермальной обработке* // **XII Национальная конференция по росту кристаллов**, Москва, 2006, с.404.
12. Аникина А.В., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Третьяков Ю.Д. *Изучение механизмов формирования одномерных наноструктур оксида ванадия* // **II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007»,** Новосибирск, 2007, с.97.
13. Григорьева А.В., Аникина А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Роль органического компонента в формировании одномерных наноструктур оксида ванадия в гидротермальных условиях* // **X International conference on chemical thermodynamics in Russia**, Суздаль, 2007, с.492.
14. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Закономерности формирования нанотрубок оксида ванадия из прекурсоров различной природы* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, т.2, с.201.
15. Григорьева А.В., Тарасов А.Б. *Многостенные нанотрубки на основе оксидов титана и ванадия как перспективные материалы для водородной энергетики* // **IV Международный симпозиум «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ»**, Москва, 2007, с.6.
16. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Третьяков Ю.Д. *Сенсорные, каталитические и электрохимические свойства материалов на основе нанотубуленов оксидов ванадия и марганца* // **Международная конференция НАНСИС-2007**, Киев, 2007, С10-3, с.588.
17. Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Дерлюкова Л.Е., Ануфриева Т.А., Тарасов А.Б., Третьяков Ю.Д. Эффективные катализаторы дожигания угарного газа на основе наноструктурированного диоксида титана и платины // **Международный форум по нанотехнологиям RUSNANOTECH**, Москва, 2008, с.249-250.
18. Тарасов А.Б. *Синтез нанокристаллического диоксида титана методом пиролиза аэрозолей* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2008.
19. Тарасов А.Б. *Синтез нанокристаллического диоксида титана методом пиролиза аэрозолей* // **Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009**, Екатеринбург, 2009, с.251-252.
20. A.Tarasov, V.Goertz, E.Goodilin, H. Nirschl, *Investigation of titania nanoparticles formation in solution by Small Angle X-Ray Scattering* // **Workshop KarlsTom**, Karlsruhe, Germany, 2010.

Синтез и исследование коллоидных квантовых точек CdSe в качестве фотосенсибилизаторов оксидных матриц

Бабынина А.В.

Руководители: к.х.н., доц. Васильев Р.Б.,
д.х.н., доц. Румянцева М.Н.

Разработка новых фоточувствительных материалов для солнечных батарей представляет большой интерес в связи с развитием альтернативных источников энергии. В качестве фотосенсибилизаторов могут выступать полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки), обладающие высокими коэффициентами экстинкции и устойчивые к фотодеградации.

Цель работы состояла в синтезе нанокристаллов CdSe с узким распределением по размерам, исследовании процессов образования и роста наночастиц в зависимости от температуры синтеза, изучении фотофизических свойств композитов и солнечных элементов на основе полупроводниковых оксидных матриц, фотосенсибилизированных квантовыми точками.

В работе использованы следующие методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ, спектроскопия поглощения и люминесценции, вольтамперометрия.

Синтез нанокристаллов CdSe проведен в высококипящем неполярном растворителе в температурном интервале от 180 до 240°C. Исследована эволюция спектров поглощения в ходе роста наночастиц. Получены данные о среднем размере наночастиц, их количестве и степени полидисперсности в зависимости от времени роста и температуры. Для процесса образования коллоидных нанокристаллов наблюдалось две стадии: нуклеация и рост образовавшихся зародышей. По результатам исследований было определено, что продолжительность этапа зародышеобразования составляет в среднем 50 секунд, в течение которых происходит увеличение числа нанокристаллов. На этапе роста число частиц остается постоянным. Конечный размер частиц увеличивается при увеличении температуры и времени синтеза. Дисперсия частиц по размерам определяется на этапе зародышеобразования, и варьируется в диапазоне 9-17 %.

Для создания фоточувствительного композита квантовые точки CdSe вводились в полупроводниковую матрицу, представляющую собой ультрадисперсную керамику SnO_2 с размером кристаллитов порядка 10 нм. Количество внедренных нанокристаллов составляло порядка 1 ат. %. Исследованы спектральные зависимости фотопроводимости композитов. В частности, было найдено увеличение значения проводимости нанокомпозитов на порядок при фотовозбуждении диодом с длиной волны, отвечающей электронным переходам в квантовых точках. Изучена спектральная зависимость фотоотклика композита от размера квантовых точек CdSe. Для всех композитов максимальный фотоотклик совпадает с максимумом поглощения квантовых точек. Впервые установлено, что фотоотклик увеличивается при уменьшении размеров квантовых точек.

Для создания прототипа электрохимической солнечной батареи квантовые точки CdSe вводились в полупроводниковую матрицу TiO_2. При возрастании мощности освещения образца наблюдалось монотонное увеличение величины тока короткого замыкания и напряжения холостого хода. Определены следующие параметры солнечной батареи: эффективность от 0,03% до 0,1 %, максимальная мощность 0.014 мВт –0.11мВт, фактор заполнения от 35,5 до 64,6 %.

Публикации выпускника:

1. Vasiliev R.B., Dirin D.N., Babynina A.V., Dorofeev S.G., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. *Photoresponse of colloidal quantum dots - conducting SnO_2 matrix composite* // **Proceedings of the International Conference MEC-2007 (Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion)**, Moscow, 2007, p.91-94.
2. Бабынина А.В., Васильев Р.Б. *Синтез высоколюминесцентных коллоидных нанокристаллов CdTe* // **17 Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 2007, с.23.
3. Бабынина А.В., Васильев Р.Б. *Синтез коллоидных нанокристаллов CdTe и CdSe* // **18 Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 2008, с.11-13.
4. Дирин Д.Н., Бабынина А.В, Дорофеев С.Г., Васильев Р.Б. *Исследование нуклеации и роста коллоидных квантовых точек CdTe и CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой* // «**Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины**», Иваново, 2008, с.158.
5. Дирин Д.Н., Бабынина А.В., Дорофеев С.Г., Васильев Р.Б. *Синтез коллоидных квантовых точек ядро/оболочка CdTe/CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой* // «**Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины**», Иваново, 2008, с.198.
6. Бабынина А.В. *Синтез высоколюминесцентных коллоидных нанокристаллов CdTe* // М**еждународная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006, с.398.
7. Бабынина А.В., Васильев Р.Б. *Синтез нанокристаллов «ядро-оболочка» CdSe/CdS и определение коэффициентов экстинкции* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007.
8. Бабынина А.В. *Синтез квантовых точек CdSe для фоточувствительных композитов на основе полупроводниковой матрицы SnO_2* // М**еждународная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008.

9. <u>Бабынина А.В.</u> *Синтез коллоидных нанотетраподов CdTe* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2009.
10. <u>Бабынина А.В.</u> *Синтез и исследование квантовых точек CdSe в качестве фотосенсибилизаторов для оксидных матриц* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2011, с.194.
11. <u>Бабынина А.В.</u>, Васильев Р.Б. *Синтез высоколюминесцентных коллоидных нанокристаллов CdTe* // **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, с.64.
12. <u>Бабынина А.В.</u>, Васильев Р.Б. *Синтез коллоидных нанотетраподов* // **IX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, Звенигород, 2009, с.11.
13. <u>Бабынина А.В.</u> *Исследование фоточувствительности матрицы диоксида титана, сенсибилизированного квантовыми точками CdSe, для создания прототипа солнечной батареи* // **X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звенигород, 2010, с.5.
14. <u>Бабынина А.В.</u>, Васильев Р.Б. *Синтез нанокристаллов «ядро-оболочка» CdSe/CdS и определение коэффициентов экстинкции* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция**, Москва, 2007, с.9.
15. <u>Бабынина А.В.</u> *Исследование кинетики роста нанокристаллов CdSe* // **Летняя студенческая научно-практическая конференция**, Москва, 2007.

«Интеллигентный» дизайн супергидрофобных поверхностей для микрофлюдики

Дубов А.Л.

<u>Руководитель:</u> д.ф.-м.н., проф. Виноградова О.И.

Тенденция к миниатюризации биоаналитических устройств, систем струйной печати и активное развитие технологии «лаборатория-на-чипе» послужили причиной широкого интереса исследователей к микрофлюидике – междисциплинарной науке, изучающей течения жидкостей в тонких каналах диаметром микронного масштаба. Одними из актуальных задач микрофлюидики являются разработка и изготовление поверхностей, позволяющих оптимизировать течение жидкости в таких каналах: уменьшать гидродинамическую дисперсию, снижать давление, необходимое для движения жидкости, оптимизировать потоки. Одним из важных поверхностных эффектов, управление которым позволяет эффективно влиять на течение жидкости, является пристенное скольжение жидкости.

В недавних работах было показано, что эффекта проскальзывания можно добиться, используя супергидрофобные поверхности, полости текстуры которых способны стабилизировать пузырьки воздуха. При этом наиболее перспективными являются текстуры одномерных каналов и разреженных цилиндрических колонн. Кроме того, для повышения устойчивости трехфазной границы жидкость-твердое-газ эффективным является использование поверхностей с двойным текстурированием: в микро- и наномасштабе.

Настоящая работа была посвящена дизайну и получению супергидрофобных поверхностей, которые, с одной стороны, дают возможность стабилизировать пузырьки воздуха внутри полостей текстуры, а с другой – позволяют добиться максимального эффекта проскальзывания.

Поверхности с микротекстурами, представляющими собой квадратную решетку цилиндрических колонн различного периода, были получены методом наноимпринт-литографии на гелевых пленках алкоксисилановых прекурсоров. Важными достоинствами данного метода являются мягкие условия текстурирования и использование органических производных оксида кремния в качестве материала поверхности, что делает их механические и оптические свойства очень близкими к свойствам стеклянной подложки, а также дает возможность для варьирования химии поверхности в широком диапазоне.

На основе анализа топологии и геометрии полученных поверхностей был оптимизирован процесс литографии для получения практически бездефектных поверхностей я различным расстоянием между колоннами. Кроме того, с использованием темплатных наночастиц полиметилметакрилата были получены пористые поверхности, в которых открытая система пор нанометрового масштаба внутри колонн микронного размера имитирует вторичную нанотекстуру.

На втором этапе работы было исследовано смачивание полученных поверхностей, в том числе устойчивость захваченного газа и гистерезис краевого угла в зависимости от геометрических параметров текстуры. Были предложены модели для описания гистерезиса краевого угла и устойчивости комплексной межфазой границы и оценено возможное влияние дефектов текстуры и пористости на смачивание поверхностей. Кроме того, были исследованы гидродинамические свойства полученных поверхностей с точки зрения их дальнейшего применения.

В работе была показана широкая вариативность предложенного метода для получения супергидрофобных поверхностей и перспективность использования таких поверхностей в микрофлюидике.

Публикации выпускника:

1. Chekanova A.E., Sorkina T., Dubov A.L., Nikiforov V.N., Davidova G.A., Selezneva I.I., Goodilin E.A., Trusov L.A., Korolev V.V., Aref'ev I.M., Perminova I.V., Tretyakov Yu.D. *New environmental non - toxic agents for preparation of core-shell magnetic nanoparticles* // **Mendeleev Commun.**, 2009, v.20, p.72-74.

2. Chekanova A.E., Dubov A.L., Goodilin E.A., Eremina E.A., Birkner A., Maximov Y.V., Suzdalev I.P., Tretyakov Yu.D. *Soluble microcapsules for non-toxic magnetic fluids* // **Mendeleev Commun**., 2009, v.19, p.4-5.
3. Чеканова А.Е., Дубов А.Л., Гудилин Е.А., Ерёмина Е. А., Кнотько А.В., Вересов А.Г., Зайцев Д.Д., Третьяков Ю.Д.. *Иммобилизация магнитных наночастиц $LiFe_5O_8$ в водорастворимых микрокапсулах* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2007, т.8, 52, с.34-36.
4. Дубов А.Л., Тесер Ж., Бартель Э.. *Получение супергидрофобных поверхностей с использованием наноимпринт-литографии на основе золь-гель материалов* // **V Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия 2010»,** Москва, 2010.
5. Дубов А.Л., Гольдт А.Е., Соркина Т.А. *Стабилизация водных суспензий магнитных наночастиц оксидов железа с применением природных гуминовых полиэлектролитов* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых «Rusnanotech'09»**, Москва, 2009, с.18-19.
6. Дубов А.Л. *Синтез магнитных наночастиц $\gamma - Fe_2O_3$ в матрице NaCl* // **XIX Менделеевская конференция молодых ученых**, Санкт-Петербург, 2009, с.65.
7. Чеканова А.Е., Никифоров А.В., Дубов А.Л., Соркина Т.А., Гудилин Е.А., Ерёмина Е.А., Перминова И.В. *Получение стабильных магнитных суспензий на основе $\gamma - Fe_2O_3$* // **Третья Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2009»**, Екатеринбург, 2009, с.273-274.
8. Дубов А.Л. *Получение стабильных коллоидных растворов на основе магнитных наночастиц $\gamma - Fe_2O_3$ с использованием гуминовых кислот* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2009, с.32.
9. Никифоров А.В., Чеканова А.Е., Гудилин Е.А., Соркина Т.А., Перминова И.В., Дубов А.Л., Поляков А.Ю., Пресняков И. А., Давыдова Г.А., Селезнёва И.И., Суздалев И.П., Максимов Ю.В. *Метрологические аспекты и оценка токсичности синтезированных магнитных наночастиц оксида железа* // **Научная конференция с международным участием «Нано-онкология»**, Москва, 2009, с.8.
10. Чеканова А.Е., Дубов А.Л., Соркина Т.А. *Природные «аккумуляторы» магнитных наночастиц для биомедицинских применений* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий «Rusnanotech 2008»**, Москва, 2008, с.613-614.
11. Дубов А.Л., Чеканова А.Е., Трусов Л.А., Еремина Е.А., Гудилин Е.А. *Получение магнитных наночастиц на основе оксидов железа с использованием метода микроэмульсий* // **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва-Звенигород, 2008, с.12.
12. Dubov A.L. *The synthesis and investigation of iron oxide based nanoparticles for biomedical applications* // **1st Russian-Japanese young scientists conference on nanomaterials and nanotechnology**, Moscow, 2008, p.17.

13. Chekanova A., Sorkina T., Dubov A., Goodilin E., Kulikova N., Perminova I. *Humic substances as stabilizing agents for superparamagnetic nanoparticles.* // **Proceedings of the 14-th Meeting of International Humic Substances Society**, Moscow-Saint Peterburg, 2008, p.585.
14. Chekanova A.E., Dubov A.L., Petrova O.S., Goodilin E.A., Eremina E.A., Maksimov Yu.V., Tretyakov Yu.D.. *Synthesis and investigation of water soluble microspheres with incapsulated iron oxide nanoparticles* // **8-th SSC**, Bratislava, 2008, p.216.
15. Chekanova A.E., Dubov A.L., Petrova O.S., Goodilin E.A., Eremina E.A., Maksimov Yu.V., Nikiforov V.N., Tretyakov Yu.D. *Magnetic gamma- iron oxide nanoparticles for biomedical applications* // **MISM 08**, Moscow, 2008, p.258.
16. Дубов А.Л., Чеканова А.Е. *Синтез биосовместимых магнитных частиц на основе оксидов железа с использованием различных методов химической гомогенизации* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008, с.40.
17. Чеканова А.Е., Дубов А.Л., Петрова О.С., Гудилин Е.А., Ерёмина Е.А., Третьяков Ю.Д. *Инкапсулирование наночастиц* γ*-*Fe_2O_3 *в водорастворимых гранулах для биомедицинский применений* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, с.598.
18. Chekanova A.E., Petrova O.S., Dubov A.L., Goodilin E.A., Eremina E.A., Zaytsev D.D., Birkner A., Tretyakov Yu.D. *Magnetic nanoparticles incapsulated in sodium chloride microspheres* // **E-MRS Spring meeting**, Strasbourg, France, 2007.
19. Дубов А.Л. *Синтез наночастиц* $\gamma - Fe_2O_3$ *в матрице из NaCl* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007, с.222.
20. Дубов А.Л., Гудилин Е.А., Чеканова А.Е. *Синтез магнитных частиц состава* $LiFe_5O_8$ *с использованием метода пиролиза аэрозолей* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, с.66.
21. Дубов А.Л. *Синтез литиевого феррита состава* $LiFe_5O_8$ *с использованием метода пиролиза аэрозолей* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006, с.416.

Структура и электронные свойства нанокомпозитов на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок

Харламова М.В.

Руководитель: к.х.н., доц. Елисеев А.А.

Большой интерес исследователей к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными физическими свойствами, зависящими от диаметра и хиральности нанотрубок, в сочетании с их необычным механическим поведением. В связи со сложностью получения ОСНТ заданной хиральности, перспективным является развитие методов направленного изменения электронной структуры нанотрубок. Одним из таких подходов является заполнение внутреннего канала одностенных углеродных нанотрубок металлическими или полупроводниковыми материалами. При этом внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках нанотрубок, что проявится в увеличении проводимости нити композита, в то время как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние.

В связи с этим, целью данной работы является разработка методов направленной модификации электронной структуры ОСНТ путем заполнения их внутренних каналов галогенидами цинка, марганца и кадмия и халькогенидами олова, висмута и галлия и исследование влияния химической природы внедряемых соединений на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Метод синтеза наноструктур «одномерный кристалл – ОСНТ» заключался в заполнении внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ. Полученные нанокомпозиты были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, спектроскопии комбинационного рассеяния, капиллярной конденсации азота при 77 К, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, спектроскопии оптического поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных нанокристаллов во внутренних каналах ОСНТ. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и спектроскопии оптического поглощения установлено влияние внедренных соединений на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между интеркалированными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено, что при заполнении ОСНТ галогенидами цинка, марганца и кадмия происходит возникновение химического связывания. Кроме того, для металлических ОСНТ при внедрении нанокристалла наблюдается переход в полупроводниковое состояние. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, во всех полученных нанокомпозитах, кроме ОСНТ, заполненных халькогенидами олова, происходит перенос электронной плотности со стенок нанотрубок на внедренные нанокристаллы, что приводит к изменению работы выхода электронов и сдвигу уровня Ферми ОСНТ. При этом эффективность переноса заряда и, соответственно, величина сдвига уровня Ферми, зависит от химической природы внедряемого соединения.

Публикации выпускника:

1. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Суздалев И.П., Максимов Ю.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Оптические свойства наноструктурированного γ-оксида железа* // **Доклады Академии Наук**, 2007, т.415, №2, с.1-4.
2. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Магнитные свойства наночастиц γ-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **Письма в ЖЭТФ**, 2007, т.85, №9, с.439-443.
3. Kharlamova M.V., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V. *Optical properties of gamma-iron oxide nanoparticles in a mesoporous silica matrix* // **Technical Physics Letters**, 2008, V.34, №7, p.36-43.
4. Харламова М.В., Колесник И.В., Шапорев А.С., Гаршев А.В., Вячеславов А.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2008, т.57, №1, с.43-48.
5. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Бржезинская М.М., Виноградов А.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок нанокристаллами $FeCl_3$ и FeI_2* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2009, т.69, №1, с.125-131.
6. Харламова М.В., Арулраж А. *Фазовый переход в наноструктурированном $LaMnO_3$* // **Письма в ЖЭТФ**, 2009, т.89, №6, с.350-355.
7. Харламова М.В., Бржезинская М.М., Виноградов А.С., Суздалев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Крестинин А.В., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Елисеев А.А. *Формирование и свойства одномерных нанокристаллов $FeHal_2$ (Hal=Cl, Br, I) в каналах одностенных углеродных нанотрубок* // **Российские нанотехнологии**, 2009, т.4, №9-10, с.28-38.
8. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, интеркалированных неорганическими соединениями* // **Успехи химии**, 2009, т.78, №9, с.901-923.

9. Kharlamova M.V. *Investigation of fragmentation of Pt nanowires controlled by Rayleigh instability* // **Book of Reports GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH**, 2009, p. 89-93.
10. Яшина Л.В., Волыхов А.А., Васильев С.Ю., Семененко Д.А., Иткис Д.М., Елисеев А.А., Харламова М.В., Вербицкий Н.И., Зюбина Т.С., Белогорохов А.И. *Исследование поверхности SnS (100) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и зондовой микроскопии* // **Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники**, 2009, т.4, с.50-55.
11. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Петухов Д.И., Лиу Ч., Ванг Ч., Семененко Д.А., Белогорохов А.И. *Изучение электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок, заполненных бромидом кобальта* // **Письма в ЖЭТФ**, 2010, т.91, №3-4, с.210-214.
12. Харламова М.В. *Исследование релеевской нестабильности нанонитей платины* // **Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук**, 2010, №4, с.21-25.
13. Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M., Chernysheva M.V., Kharlamova M.V., Verbitsky N.I., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zakalyuhin R.M., Hutchison J.L., Freitag B., Vinogradov A.S. *Structure and electronic properties of AgX (X=Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes* // **Carbon**, 2010, V.48, p.2708-2721.
14. Волыхов А.А., Неудачина В.С., Харламова М.В., Васильев С.Ю., Яшина Л.В., Белогорохов А.И. *Исследование атомарно-чистой поверхности InSe методом РФЭС* // **Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники**, 2011, т.11, с.43-47.
15. Yashina L.V., Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Volykhov A.A., Egorov A.V., Savilov S.V., Lukashin A.V., Püttner R., Belogorokhov A.I. *Growth and characterization of one-dimensional SnTe crystals within the SWCNT channels* // **J. Phys. Chem. C**, 2011, V.115, №9, p.3578-3586.
16. Eliseev A.A., Yashina L.V., Kharlamova M.V., Kiselev N.A. *One-dimensional crystals inside single-walled carbon nanotubes: growth, structure and electronic properties* // **Carbon Nanotubes/Book 5** (ISBN 978-953-307-499-3), editor J. M. Marulanda, InTech, 2011, в печати.
17. Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitsky N.I., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Freitag B., Brzhezinskaya M.M., Vinogradov A.S., Zubavichus Y., Kleimenov E., Nachtegaal M. *Structure and electronic properties of CuX(X=Cl, Br, I)-intercalated single-wall carbon nanotubes: «1D crystal» - SWNT bonding and interactions* // **Carbon**, 2011, в печати.
18. Kharlamova M., Mochalin V., Heon M., Niu J., Presser V., Mikhalovsky S., Gogotsi Y. *Adsorption of proteins in channels of carbon nanotubes* // **J. Am. Chem. Soc.**, 2011,в печати.
19. Харламова М.В. *Получение наночастиц железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006, с.473.

20. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Получение магнитных наночастиц гамма-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, с.70.
21. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Свойства наночастиц гамма-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **IV Школа-конференция «Актуальные проблемы современного материаловедения»**, Москва, 2006, с.34.
22. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Свойства наночастиц гамма-оксида железа.* // **Международная конференция «Магниты и магнитные материалы»**, Суздаль, 2006.
23. Харламова М.В., Колесник И.В. *Свойства мезопористого оксида титана, полученного с использованием катионного ПАВ* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007.
24. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Получение мегнитных материалов на основе полупроводниковых наночастиц гамма-оксида железа* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 2007, с.47.
25. Kolesnik I.V., Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Synthesis and properties of mesoporous titanium dioxide* // **International conference on materials for advanced technologies**, Singapore, 2007.
26. Харламова М.В., Колесник И.В. *Синтез мезопористого оксида титана с использованием неионного ПАВ* // **IV Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2007.
27. Kolesnik I.V., Kharlamova M.V., Garshev A.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Mesoporous titanium dioxide: synthesis and photocatalytic activity* // **The Second International Symposium «Advanced micro- and mesoporous materials»**, Varna, Bulgaria, 2007, p.158.
28. Kharlamova M.V., Kolesnik I.V. *Characterization of photocatalytic properties of mesoporous titanium oxide prepared using templating method* // **International Conference «Molecular and nanoscale systems for energy conversion»**, Moscow, 2007, p.73.
29. Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Получение наночастиц гамма-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **VII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, 2007.
30. Харламова М.В., Колесник И.В. *Получение мезопористого оксида титана* // **VII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, 2007.
31. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Исследование свойств материалов на основе наночастиц ок-*

сида железа в матрице мезопористого SiO_2 // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, с.1102.

32. Колесник И.В., Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Темплатный синтез и фотокаталитическая активность мезопористого диоксида титана* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, с.833.
33. Харламова М.В. *Нанокомпозиты γ-Fe_2O_3/SiO_2: получение и свойства* // **VI Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Воронеж, 2007, с.230.
34. Колесник И.В., Харламова М.В. *Получение и исследование свойств мезопористого оксида титана* // **VI Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Воронеж, 2007, с.128.
35. Харламова М.В., Колесник И.В. *Синтез и исследование свойств мезопористого оксида титана, допированного ионами металлов* // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008.
36. Kharlamova M.V., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Preparation and characterization of iron-doped mesoporous titania* // **E-MRS 2008 Spring Meeting**, Strasbourg, France, 2008.
37. Харламова М.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Получение мезопористого оксида титана, допированного ионами металлов* // **VIII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, 2008.
38. Харламова М.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Исследование свойств мезопористого оксида титана, полученного с применением метода экстракции темплата растворителем* // **VIII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, 2008.
39. Харламова М.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Каталитическая активность и структурные свойства мезопористого оксида титана, допированного ионами металлов* // **IV Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах»**, Воронеж, 2008.
40. Kolesnik I.V., Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Mesoporous titanium dioxide: preparation and catalytic properties //* **E-MRS 2008 Fall Meeting**, Warsaw, Poland, 2008.
41. Харламова М.В., Чернышева М.В., Елисеев А.А. *Формирование одномерных структур на основе одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения галогенидами переходных металлов* // **Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech'08»**, Москва, 2008, с.414.
42. Вербицкий Н.И., Чернышева М.В., Харламова М.В., Киселев Н.А., Киселева Е.А., Елисеев А.А. *Направленное изменение электронных свойств*

одностенных углеродных нанотрубок путем внедрения и кристаллизации в их внутренних каналах халькогенов и полупроводниковых соединений // **Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech'08»**, Москва, 2008, с.304.
43. Харламова М.В., Елисеев А.А. *Одномерные наноструктуры на основе одностенных углеродных нанотрубок: получение и свойства* // **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2009.
44. Харламова М.В., Елисеев А.А., Чернышева М.В., Киселев Н.А., Лукашин А.В. Третьяков Ю.Д., *Синтез одномерных наноструктур в каналах одностенных углеродных нанотрубок* // **Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009**, Екатеринбург, 2009, с.267.
45. Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Verbitskii N.I., Chernysheva M.V., Vyacheslavov A.S., Kiselev N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *The forming of one-dimensional nanocrystals in the channels of single-walled carbon nanotubes* // **E-MRS 2009 Spring Meeting**, Strasbourg, France, 2009.
46. Харламова М.В., Елисеев А.А. *Формирование одномерных структур на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок* // **XIX Менделеевская конференция молодых ученых**, Санкт-Петербург, 2009, с.82.
47. Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Chernysheva M.V., Kiselev N.A. *Electronic properties of 1D nanocrystals in the channels of single-walled carbon nanotubes.* // **XXIV International conference of physics students**, Split, Croatia, 2009.
48. Харламова М.В., Елисеев А.А. *Формирование одномерных структур на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок* // **Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech'09»**, Москва, 2009, с.532.
49. Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Получение нанокомпозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок* // **IX Международная научная конференция «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии»**, Кисловодск, 2009, с.325-327.
50. Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Исследование электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок, заполненных галогенидами переходных металлов* // **IX конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, Звенигород, 2009, с.29
51. Харламова М.В., Елисеев А.А., Киселев Н.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Нанокомпозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок: синтез и свойства* **Всероссийская молодежная школа-семинар «Нанотехнологии и инновации»**, Таганрог, 2009, с.7.
52. Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок нанокристаллами не-*

органических соединений // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2010.

53. Харламова М.В. *Исследование свойств одностенных углеродных нанотрубок, заполненных нанокристаллами неорганических соединений* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2010.
54. Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Модификация электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок путем внедрения в их каналы нанокристаллов полупроводниковых соединений* // **XX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»**, Екатеринбург, 2010, с.203-204.
55. Харламова М.В. *Исследование эффекта релеевской нестабильности в платиновых нанонитях* // **XX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»**, Екатеринбург, 2010, с.204-205.
56. Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Verbitskii N.I., Yashina L.V., Kiselev N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *The investigation of electronic properties of single-walled carbon nanotubes filled with nanocrystals of transition metal halogenides* // **E-MRS 2010 Spring Meeting**, Strasbourg, France, 2010.
57. Yashina L.V., Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Volykhov A.V., Brzhezinskaya M.M., Vinogradov A.S., Püttner R. *XPS and DFT studies of SWNTs filled with metal chalcogenides and halides* // **The 27th European Conference on Surface Science**, Groningen, Netherland, 2010.
58. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Формирование нанокристаллов галогенидов марганца в каналах одностенных углеродных нанотрубок* // **XXII Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах»**, Воронеж, 2010, с.231-232.
59. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез нанокомпозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок* // **Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'10)»**, Санкт-Петербург, 2010, с.505-506.
60. Харламова М.В. *Нанокомпозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок: синтез и свойства* // **Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии-2010»**, Дивноморское, 2010, с.165-166.
61. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Киселев Н.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез и исследование свойств нанокомпозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок* // **III Всероссийская школа-семинар «Наноматериалы-2010»**, Рязань, 2010, с.55-56.
62. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д.. *Синтез нанокомпозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок* // **V Всероссийская конференция «Физико-химические**

процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2010», Воронеж, 2010.
63. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Заполнение одностенных углеродных нанотрубок нанокристаллами полупроводниковых соединений* // **IV Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур ФММН-2010»**, Харьков, 2010, с.210-211.
64. Харламова М.В., Гогоци Ю.Г. *Исследование процессов адсорбции и десорбции белков в каналы углеродных нанотрубок* // **Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech'10»**, Москва, 2010.
65. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок галогенидами кобальта* // **7-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства»**, Суздаль, 2010.
66. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок нанокристаллами полупроводниковых соединений* // **X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звенигород, 2010, с.29.
67. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Исследование свойств одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2011.
68. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Структура и электронные свойства интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2011.
69. Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Verbitskii N.I., Yashina L.V., Kiselev N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Structure and Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled with One-Dimensional Nanocrystals of Inorganic Chemical Compounds* // **E-MRS 2011 Spring Meeting**, Nice, France, 2011.
70. Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Yashina L.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Growth and Characterization of One-dimensional Semiconductor Nanocrystals within Single-walled Carbon Nanotube Channels* // **Joint International conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACN'2011)**, St. Petersburg, 2011.
71. Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Yashina L.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Structure and Electronic Properties of Single-walled Carbon Nanotubes Intercalated by Transition Metal Halogenides* // **Joint International**

conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACN’2011), St. Petersburg, 2011.

Биорезорбируемые материалы на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов

Евдокимов П.В.

Руководитель: к.х.н., доц. Путляев В.И

Разработка биоматериалов на основе фосфатов кальция для замены или лечения поврежденной костной ткани является одним из важных направлений современного неорганического материаловедения. В настоящее время на первый план вышел так называемый регенерационный подход, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью, а материалу отводят роль активного источника необходимых для построения костной ткани элементов. Синтетический гидроксиапатит кальция ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – ГА) является одним из основных компонентов современных биоматериалов из-за своего структурного сходства с минеральной составляющей костной ткани, однако такие материалы имеют следующие недостатки: низкая скорость биорезорбции *in vivo*, слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани (остеоиндукция), низкая трещиностойкость и малая усталостная прочность в физиологических условиях. В то же время, регенерационный подход требует от современных биоматериалов, прежде всего, ускорения процесса срастания и замены имплантата новой костной тканью и остеостимулирующего действия материала имплантата, в то время как механические нагрузки во время лечения можно исключить.

Одним из известных способов повышения резорбируемости фосфатных биоматериалов является переход к химическому модифицированию ГА. Другой способ улучшения биологических характеристик материала заключается в переходе к материалам, содержащим более растворимые по сравнению с ГА фосфаты кальция, в частности, трикальциевый фосфат $Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ). Целью настоящей работы является получение материалов, предназначенных для замены костных тканей, обладающих повышенным уровнем резорбции по сравнению с ГА и ТКФ. В качестве таковых предложено использовать двойные фосфаты кальция и щелочных металлов общей формулой $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ ($x=0\div1$, M=Na, K) со структурой β-ТКФ ($x<0.15$), β-$CaNaPO_4$ и $CaKPO_4$ ($x=1$). Стратегия повышения резорбируемости, принятая в работе, основана на уменьшении энергии решетки вследствие замены катиона Ca^{2+} на крупный однозарядный катион щелочного металла; при этом по мере замещения происходит смена структурного типа β-ТКФ→β-$CaMPO_4$. В работе поставлены и решены следующие задачи: 1. Уточнение фазовых диаграмм систем $Ca_3(PO_4)_2$-$CaMPO_4$; 2. Оценка условий синтеза двойных фосфатов кальция и натрия $Ca_{(3-x)}Na_{2x}(PO_4)_2$ с максимальным содержанием высокотемпературных фаз; 3. Получение керамических материалов на основе $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ (x=0÷1, M=Na, K).

Среди возможного ряда прекурсоров – солей щелочных металлов (карбонаты, сульфаты, нитраты, хлориды), выбраны карбонаты и хлориды для синтеза двойных фосфатов с помощью следующих твердофазных реакций:

$$Ca_2P_2O_7 + M_2CO_3 \rightarrow Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2 + CO_2, \qquad (1)$$

$$Ca_2P_2O_7 + MCl + H_2O \rightarrow Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2 + HCl. \qquad (2)$$

Реакция (1) протекает в диапазоне 600-800°C, а реакция (2) в диапазоне 700-1000°C. Показано, что по мере замещения растворимость (резорбируемость) фаз в модельных средах возрастает, и фаза ренанита более растворима, чем β-ТКФ.

Полученные порошковые и компактные материалы были изучены с использованием следующих методов исследования: рентгенофазовый анализ, высокотемпературный рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, термогравиметрия, дифференциальный термический анализ, дилатометрия, ИК-спектроскопия, йонометрия растворов.

Публикации выпускника:

1. Евдокимов П.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Синтез и исследование сульфатзамещенного гидроксилапатита* // **Альтернативная энергетика и экология,** 2007, т.45, №1, с.77-81.
2. Соин А.В., Евдокимов П.В., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Синтез и исследование анионмодифицированных апатитов* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2007, т.45, №1, с.130-132.
3. Евокимов П.В., Путляев В.И., Вересов А.Г. *Биорезорбируемые материалы на основе смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов* // **IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу**, Пермь, 2010, с.62.
4. Евокимов П.В., Путляев В.И., Вересов А.Г. *Биорезорбируемые материалы на основе смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов* // **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»,** Москва, 2009, с.29-31.
5. Евдокимов П.В., Путляев В.И., Вересов А.Г. *Материалы с повышенной биорезорбируемостью на основе смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов* // **«Нанотехнологии в онкологии 2009»**, Москва, 2009.
6. Евокимов П.В., Путляев В.И., Вересов А.Г. *Изучение анионмодифицированных кальциевых фосфатов* // **XIX Менделеевская конференция молодых ученых,** Санкт-Петербург, 2009.
7. Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Исследование анионмодифицированных кальциевых фосфатов* // **Конкурс научных работ молодых ученых Первого Международного Форума по нанотехнологиям,** Москва, 2008.

8. Evdokimov P.V., Putlayev V.I. *Study of anionmodified calcium phosphates* // **Proceedings of XVIII Mendeleyev conference of young scientists**, Belgorod, 2008, p.17-18.
9. Евдокимов П.В., Вересов А.Г. *Синтез и исследование анионмодифицированных гидроксилапатитов* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 2007, с.30.
10. Евдокимов П.В., *Синтез и исследование анионмодифицированных гидроксилапатитов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007, т.2, с.223-224.
11. Евдокимов П.В., Вересов А.Г. *Синтез и исследование анионмодифицированных гидроксилапатитов* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ,** Москва, 2007, с.18.
12. Евдокимов П.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Синтез и исследование сульфатзамещенных гидроксилапатитов* // **III Школа конференция молодых ученых по химической синергетике,** Москва, 2006, с.69.
13. Евдокимов П.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Синтез и исследование сульфозамещенных гидроксилапатитов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006, т.4, с.418.

Резорбируемая композиционная керамика на основе продуктов термолиза октакальциевого фосфата

Кукуева Е.В.

Руководитель: к.х.н., доц. Путляев В. И.

Ведущим принципом при создании биоматериалов для костных имплантатов первого поколения было соответствие их химического и фазового состава неорганической составляющей костной ткани. В качестве основной фазы таких материалов долгое время рассматривали гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) с соотношением Ca/P=1,67. Новая концепция реконструкции костных тканей обусловила интерес к более резорбируемым (растворимым в организме) фосфатам кальция с соотношением Ca/P меньше, чем у ГА, для введения их в состав композитов. Известная трудность получения композиционных материалов – равномерное распределение составляющих фаз, может быть преодолена при использовании химических методов гомогенизации мелкокристаллических порошков. В основе одного из таких способов гомогенизации лежит идея получения однофазного прекурсора, в котором атомы основных компонентов расположены в необходимой близости друг к другу.

Целью настоящей работы является получение композита с фазовым составом $Ca_3(PO_4)_2$ (трехкальциевый фосфат, ТКФ)/$Ca_2P_2O_7$ (пирофосфат кальция, ПФК), предназначенного для замены костных тканей и обладающего повышенным уровнем резорбции по сравнению с ГА. В качестве прекурсора для изготовления композита предложено использовать октакальциевый фосфат $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ (ОКФ), мольное соотношение Ca/P которого составляет 1.33. При термолизе выше 700 °С, ОКФ переходит в смесь ТКФ и ПФК:

$$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_2P_2O_7$$

В ходе данной работы был проведен поиск оптимального метода синтеза ОКФ, изучение влияния условий синтеза на морфологию кристаллов ОКФ. Оптимальным синтетическим приемом получения ОКФ является гидролиз брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ в ацетатном буферном растворе при 60 °С. Показано, что брушит играет роль затравки для образования ОКФ.

Было проведено исследование термолиза ОКФ с целью выбора условий термообработки прекурсора, обеспечивающих получение качественных с точки зрения биологических и механических свойств керамических композитов. Термообработку ОКФ осуществляли при температурах 450°, 600° и 700°С. Установлено, что при 450°С продуктами термического разложения ОКФ являются ГА и γ-ПФК; при температуре 600°С продукт состоит преимущественно из ГА, γ-ПФК и β-ПФК, фаза ГА исчезает при температурах выше 700°С, а продукт термолиза представляет собой смесь ТКФ и β-ПФК. Было показано, что термообработка при 450°С дает порошок, заметно отличный от остальных по микроморфологии и реологическим характеристикам.

Композиционные материалы (в виде плотной и пористой керамики) получали твердофазным спеканием порошков ОКФ, термообработанных при указанных условиях, а также из механической смеси порошков ТКФ и ПФК. Спекание порошков, полученных термолизом ОКФ при 450°С и 600°С, сопровождается химической реакцией ГА + ПФК → ТКФ. Была исследована микроструктура керамических образцов и проведены испытания прочности на изгиб, оценка биологических свойств композитов in vitro в ходе термостатирования в растворе, моделирующем состав межтканевой жидкости организма (SBF) и теста на цитотоксичность.

Таким образом, определены условия синтеза и термообработки ОКФ, впервые получена плотная и пористая резорбируемая керамика на основе продуктов его термолиза, обладающая высокой биоактивностью и достаточной прочностью с размером зерна не превышающим 3 мкм, предназначенная для изготовления костных имплантатов нового поколения.

Публикации выпускника:

1. Бережная А.Ю., Миттова В.О., Кукуева Е.В., Миттова И.Я. *Влияние высокотемпературного отжига на твердофазные взаимодействия в пленках гидроксиапатит/TiO2 на титановой подложке* // **Неорганические материалы**, 2010, т.46, №9, с.1083–1089.
2. Миттова И.Я., Миттова В.О., Бережная А.Ю., Кукуева Е.В. *Изучение влияния промежуточного слоя* TiO_2 *на твердофазное взаимодействие в системе* Ti-TiO_2-*гидроксиапатит при термической обработке* // **IX Международная научная конференция «Химия твердого тела: моно-**

кристаллы, наноматериалы, нанотехнологии», Кисловодск, 2009, с.427.

3. Миттова И.Я., Миттова В.О., Бережная А.Ю., Кукуева Е.В. *Исследование влияния промежуточного слоя TiO_2 на твердофазные взаимодействия в системе Ti-TiO_2-гидроксиапатит при отжиге в аргоне* // **V Международная конференция «Функциональные Материалы» (ICFM-2009),** Крым, 2009, с.109.
4. Кукуева Е.В., Путляев В.И**.** *Исследование условий синтеза и термического разложения октакальциевого фосфата (ОКФ) как прекурсора для получения биорезорбируемой керамики* // **IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу**, Пермь, 2010, с.233.
5. Кукуева Е.В. *Бифазная резорбируемая керамика, полученная из октакальциевого фосфата* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2010, с.89.
6. Кукуева Е.В., Путляев В.И., Сафронова Т.В. *Бифазная резорбируемая керамика ТКФ/ПФК, полученная из продуктов разложения октакальциевого фосфата* // **Третья Всероссийская научная конференция с международным участием «Нанотехнологии в онокологии 2010»**, Москва, 2010, с.25.
7. Кукуева Е.В., Путляев В.И., Сафронова Т.В. *Бифазная керамика ТКФ\ПФК, полученная из продуктов термического разложения октакальциевого фосфата* // **X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звенигород, 2010, с.85.
8. Семивражская О.О., Кукуева Е.В. *Оценка влияния давления водяных паров на фазовое соотношение и поверхностную энергию фосфатов кальция* // **Четвертая Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2011»**, Москва, 2011, с.60.
9. Кукуева Е.В. *Композиционный керамический материал, полученный из фосфатов кальция с соотношением Ca/P<1,67* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2011, с.209.
10. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кукуева Е.В., Третьяков Ю.Д. *Способ подготовки шихты для получения керамического биодеградируемого материала* // **Заявка на патент** № 2010125759 от 24 июня 2010 года.

Наноструктуры на основе оксида цинка и углеродных материалов

Капитанова О.О.

<u>Руководитель:</u> к.х.н., в.н.с. Баранов А.Н.
<u>Научный консультант:</u> проф. Панин Г.Н. (Физический факультет, Университет Донггук, Сеул, Корея)

Оксид цинка является прямозонным полупроводником с широкой запрещенной зоной (3.3 эВ) и высокой энергией связи экситона (60 мэВ), что делает его перспективным материалом для светоизлучающих устройств с высокоэффективной экситонной рекомбинацией в УФ и видимом диапазоне. Графен обладает высокой электрической проводимостью и высоким коэффициентом пропускания света в видимой области спектра (98% для монослоя), что дает возможность использовать его в качестве прозрачного электрода в электрооптических структурах на основе ZnO. Оксид графена является также низкоразмерным, прозрачным материалом. Его можно рассматривать как графен, с дефектами в виде кислородных групп, которые могут быть подвижными. Благодаря мобильности функциональных групп оксида графена в этом материале наблюдают эффекты резистивного переключения. Это открывает возможность использования оксида графена для создания новых электрооптических приборов памяти, переключения и пр.

Цель настоящей магистерской работы – создание наноструктур на основе ZnO и углеродных материалов (графен, оксид графена) и изучение их структурных и электронных свойств.

В ходе данной работы был синтезирован оксид графена, который затем был обработан в восстановительной среде. Методами ПЭМ, АСМ и КР-спектроскопии было показано, что оксид графена имеет слоистую структуру. Средняя толщина частиц составила 1,5 нм, а средняя площадь ~20 мкм^2. Измеренное в работе электросопротивление оксида графена падает при увеличении температуры, что говорит о полупроводниковом характере оксида графена. С помощью сканирующей электронной микроскопии в режиме наведенного тока была исследована планарная структура оксида графена на подложке Si/SiO_2 с предварительно нанесенными алюминиевыми контактами. При подаче на такую структуру формирующего напряжения происходит миграция функциональных групп в оксиде графена и формирование барьерного запирающего слоя. При подаче обрат-

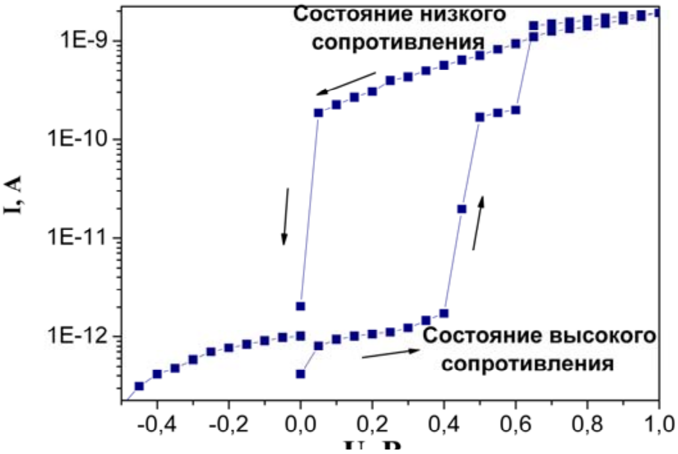

Рис. 1. Вольтамперная характеристика планарной структуры Al/Оксид графена/Al.

ного напряжения наблюдается переключение структуры из высокоомного в низкоомное состояние. Значение тока при переключении возрастает на 3 порядка и ограничивается сопротивлением латеральной структуры (рис.1).

Была показана возможность роста массива стержней ZnO с контролируемой морфологией по заданному шаблону на подложке с использованием фотолитографии. Такой подход представляет интерес для проведения электрических измерений на структурах с оксидом цинка с заданной и хорошо контролируемой геометрией. Было установлено, что при УФ-облучении структуры ZnO/графен электросопротивление структуры росло, что говорило о фотокаталитическом окислении оксидом цинка графеновой подложки. Вольтамперная характеристика этой структуры демонстрировала эффект резистивного переключения, что также может свидетельствовать о фотокаталитическом окислении графена до оксида графена.

Публикации выпускника:

1. Баранов А.Н., <u>Капитанова О.О.</u>, Панин Г.Н., Канг Т. В. *Синтез наокомпозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов* // **Журнал неорганической химии**, 2008, т.53, №9, с.1464-1469.
2. Третьяков Ю. Д., Баранов А.Н., Кононенко О.В., Панин Г.Н., Соколов П.С., Ляпина О.Л., Коваленко А.А., <u>Капитанова О.О.</u>, Шестаков М.В. *Композитные наноматериалы и наноструктуры для энергосберегающих источников излучения* // **Нанотехнологии в России**, 2008, т.3, №5-6, с.32-34.
3. Panin G.N., Baranov A.N., <u>Kapitanova O. O.</u>, and Kang T. W. *Optical Properties of ZnO/MgO Nanocrystal Structures* // **American Institute of Physics, Conf. Ser**, 2011.
4. Panin G. N., <u>Kapitanova O.O.,</u> Lee S. W., Baranov A.N. and Kang T.W. *Resistive Switching in Al/Graphene Oxide/Al Structure* // **Japanese Journal of Appl. Phys**., 2011, N7, (accepted in print).
5. <u>Капитанова О.О.</u> *Синтез нанокомпозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006, т.4, с.425.
6. <u>Капитанова О.О.</u> *Синтез оксидных наночастиц из спиртовых растворов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007, т.2, с.229-230.
7. <u>Капитанова О.О.</u> *Синтез анизотропных наночастиц ZnO из спиртовых растворов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008.
8. <u>Капитанова О.О.</u> *Синтез наокомпозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов* // **Первый Международный форум по нанотехнологиям для молодых ученых**, Москва, 2008.
9. <u>Капитанова О.О.</u> *Синтез наночастиц, твердых растворов и нанокомпозитов на основе ZnO из спиртовых растворов* // **Второй Международный форум по нанотехнологиям для молодых ученых**, Москва, 2009.

10. Panin G.N., Kapitanova O.O., Lee S.W., Baranov A.N. and Kang T.W. *Resistive switching in Al/Graphene oxide/Al //* **Proceedings of The GRDC Green Science and Engineering for Health and Environment**, Seoul, 2010, p.27.
11. Panin G.N., Kapitanova O.O., Lee S.W., Baranov A.N. and Kang T.W. *Resistive Switching in Al/Graphene Oxide/Al Structure* // **Proceedings of 2nd Int. Symposium on Graphene Devices: Technology, Physics and Modeling**, Sendai, Japan, 2010, V.1, p.94-95.
12. Panin G.N., Baranov A.N., Kapitanova O. O., and Kang T. W. *Optical Properties of ZnO/MgO Core-shell Nanocrystal Structures* // **30nd International Conference on Physics of Semiconductors**, Seoul, 2010, p.2-144.

Нитевидные металлические наноструктуры: электрохимическое формирование и изучение транспортных свойств

Лукацкая М.Р.

Руководитель: к.х.н. Напольский К.С.

В связи с тенденцией к миниатюризации в электронике синтез и исследование наноразмерных объектов является актуальной задачей неорганического материаловедения. Так, нанонити металлов представляют интерес как проводящие материалы с уникальными транспортными свойствами. Поиск новых особенностей в электрическом поведении металлических наноструктур и их подробное изучение представляет интерес как с практической, так и с фундаментальной точек зрения.

Одним из наиболее перспективных подходов к получению нитевидных наноструктур и их массивов является темплатный синтез с применением матриц, обладающих упорядоченной системой одномерных пор одинакового размера. В качестве темплата в данной работе были выбраны пористые пленки анодного оксида алюминия. Стоит отметить, что варьирование условий анодирования (состав электролита, напряжение, температура и продолжительность эксперимента) позволяет получать пористые пленки с различным диаметром и протяженностью каналов. В настоящей работе использовались мембраны с диаметром каналов от 20 до 200 нм. Для получения нанонитей металлов в пористом оксиде алюминия был применен метод электроосаждения, позволяющий достигать наибольшего заполнения пор внедряемым веществом и осуществлять непосредственный мониторинг процесса осаждения.

Целью настоящей работы являлся синтез нанонитей металлов (Pb, Cr) различного диаметра и изучение их транспортных свойств. Интерес к данным объектам обусловлен следующим: Pb – металл, переходящий в сверхпроводящее состояние при сравнительно высокой (для элементных сверхпроводников) температуре 7,2 К, Cr – антиферромагнетик, мало исследованный в квази-одномерном состоянии.

На основании результатов РФА пленок, полученных при электрокристаллизации металлов на плоских подложках, были оптимизированы состав электролита и условия осаждения (см. табл. 1). Осаждение металлов в каналы темплата при указанных условиях привело к формированию сильноанизотропных наноструктур Pb и Cr. Для хрома наблюдается образование монокристаллических нанонитей с преимущественным направлением роста вдоль оси <110>.

Таблица 1. Состав электролита и условия электрокристаллизации металлов

Металл	Состав электролита	Условия
Pb	35 г/л $Pb(NO_3)_2$, 31 г/л H_3BO_3 (pH~4)	-0,55 В отн. Ag/AgCl, продувка Ar
Cr	35 г/л CrO_3, 6 г/л NaOH, 0.2 г/л H_2SO_4 (pH~1.6)	-1,3 В отн. Ag/AgCl

В работе было реализовано исследование транспортных свойств единичных нанонитей металлов, а также их массивов, как в двухконтактной, так и в четырехконтактной конфигурации.

Публикации выпускника:

1. Lukatskaya M.R., Trusov L.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Jansen M., Kazin P.E., Napolskii K.S. *Controlled way to prepare quasi-1D nanostructures with complex chemical composition in porous anodic alumina* // **Chemical communications**, 2011, vol.47, p.2396-2398.
2. Lukatskaya M.R., Vyacheslavov A.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Zhigalina O.M., Eliseev A.A. *Cobalt-containing nanocomposites based on zeolites of MFI framework type* // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials,** 2009, vol.321, p.3866-3869.
3. Лукацкая М.Р. *Синтез кобальтсодержащих нанокомпозитов на основе цеолита ZSM-5 и мезопористых алюмосиликатов Al-MCM-4* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006, с. 437-438.
4. Лукацкая М.Р. *Синтез кобальтсодержащих нанокомпозитов на основе цеолита ZSM-5 и мезопористых алюмосиликатов Al-MCM-41* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, с.34.
5. Vyacheslavov A.S., Lukatskaya M.R., Eliseev A.A., Lukashin A.V. , Tretyakov Yu.D. *Magnetic nanocomposites based on micro- and mesoporous aluminosilicates* // **Topical meeting of the European ceramic society «Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites»**, Saint-Petersburg, 2006, p.77.
6. Vyacheslavov A.S., Lukatskaya M.R., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P., Heinrih J. *Iron- and cobalt-containing nanocomposites based on micro- and mesoporous aluminosilicates* // **International Conference on Magnetism**, Kyoto, Japan, 2006, p.148.

7. Vyacheslavov A.S., Lukatskaya M.R., Eliseev A.A., Lukashin A.V.. *Iron- and cobalt-containing nanocomposites based on micro- and mesoporous aluminosilicates* // **E-MRS 2006 Spring Meeting, Symposium A,** Nice, France, 2006, p.A-31.
8. Вячеславов А.С., Лукацкая М.Р., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез анизотропных магнитных наночастиц в цеолитах и мезопористых алюмосиликатах* // **VI международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Астрахань, 2006, с.66-67.
9. Лукацкая М.Р. *Синтез кобальтсодержащих нанокомпозитов на основе цеолитов структурного типа MFI (ZSM-5, Silicalite-1) и мезопористых алюмосиликатов Al-MCM-41* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ МГУ**, Москва, 2007, с.26.
10. Лукацкая М.Р. *Синтез кобальтсодержащих нанокомпозитов на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов* // **Летняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ МГУ**, Москва, 2007, с.23.
11. Лукацкая М.Р. *Синтез кобальтсодержащих нанокомпозитов на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 2007, с.38.
12. *Лукацкая М.Р. Синтез кобальтсодержащих нанокомпозитов на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов* // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов»,** Москва, 2007, с.236.
13. Vyacheslavov A.S., Lukatskaya M.R., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Synthesis of iron and cobalt nanoparticles in pores of zeolites and mesoporous aluminosilicates* // **E-MRS 2007, Symposium M**, Strasbourg, France, 2007, p.M-11.
14. Vyacheslavov A.S., Lukatskaya M.R., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Synthesis of iron and cobalt nanoparticles in pores of zeolites and mesoporous aluminosilicates* // **International Conference on Nanoscale Magnetism**, Istanbul, Turkey, 2007, p.122.
15. Vyacheslavov A.S., Lukatskaya M.R., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Magnetic nanocomposites based on micro- and mesoporous aluminosilicates* // **Moscow International Symposium on Magnetism 2008**, Moscow, 2008, p.257.
16. Вячеславов А.С., Лукацкая М.Р., Чеботаева Г.С., Елисеев А.А., Третьяков Ю.Д. *Магнитные нанокомпозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий**, Москва, 2008, с.112.
17. Лукацкая М.Р. Напольский К.С. *Получение композиционных материалов с упорядоченным расположением наноструктур для магнитных и оптических применений* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий**, Москва, 2008, с.332-334.

18. Лукацкая М.Р. *Синтез и свойства композиционных материалов на основе пористого Al_2O_3* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2009.
19. Вячеславов А.С., Лукацкая М.Р., Чеботаева Г.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Магнитные нанокомпозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов* // **3-я всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2009»**, Екатеринбург, 2009, с.310.
20. Lukatskaya M.R., Napolskii K.S., Trusov L.A., Eliseev A.A., Jansen M., Kazin P.E. *Magnetic nanocomposites based on anodic alumina oxide prepared by infiltration technique* // **E-MRS 2009, Symposium E**, Strasbourg, France, 2009, p.P2 25.
21. Lukatskaya M.R. *Synthesis and investigation of the $SrFe_{12}O_{19}$ anisotropic nanostructures in porous alumina films* // **The 2-nd International Competition of scientific Papers in Nanotechnology for young researches «Rusnanotech 2009»**, Moscow, 2009, p.380-381.
22. Лукацкая М.Р., Напольский К.С. *Синтез и свойства анизотропных наноструктур гексаферрита стронция в пленках пористого оксида алюминия* // **IX конференция «Актуальные проблемы современной неорганической химии: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, Звернигород, 2009, с.44.
23. Лукацкая М.Р., Напольский К.С. *Контролируемый метод получения квази-одномерных наноструктур на основе пористого оксида алюминия* // **X конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звернигород, 2010, с.38.
24. Лукацкая М.Р. *Нитевидные металлические наноструктуры: электрохимическое формирование и изучение транспортных свойств* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2011.

Исследование природы окраски медьсодержащих фосфатов стронция со структурой апатита

Зыкин М.А.

Руководитель: д.х.н., проф. Казин П.Е.

Соединения со структурой апатита активно исследуются, в первую очередь, в качестве потенциальных заменителей костной ткани человека. Это связано с тем, что основным неорганическим компонентом костной ткани является гидроксоапатит кальция $Ca_5(PO_4)_3OH$. Фтороапатит кальция $Ca_5(PO_4)_3F$ является наиболее распространенным фосфатным минералом. Однако это лишь два представителя довольно большого семейства соединений со структурой апатита, общую формулу которых можно представить в виде $A_5(RO_4)_3X$, где в качестве катиона A могут выступать, например, щелочноземельные, щелочные, редкоземельные металлы, атомом R может служить фосфор, ванадий, кремний, марганец, хром. Анионы X располагаются в гексагональных каналах, свойственных для данной структуры, и обычно представлены гидроксид- или галогенид-ионами. Однако, в данном классе существуют соединения, в которых в позиции ионов X располагаются карбонат- или пероксид-ионы.

Не так давно были получены фосфаты со структурой апатита, в которых в гексагональные каналы удалось встроить ионы металлов. Подобные соединения, содержащие медь, оказались интенсивно окрашены и уже нашли свое применение в качестве красителя. Однако до сих пор остается ряд вопросов, связанных с состоянием меди в гексагональных каналах, обеспечивающей окраску соединений. Целью данной работы было определить влияние условий синтеза образцов на состояние меди в решетке апатита и ее взаимосвязь с окраской.

В ходе работы были получены стронциевые фосфаты со структурой апатита состава $Sr_5(PO_4)_3Cu_xOH_{1-x-\delta}$, где x принимал значения 0; 0,02; 0,1 и 0,3. Для исследования влияния условий синтеза на состояние меди в каналах исходные образцы подвергали отжигам при различных температурах от 900 до 1200°C на воздухе, в токах аргона и кислорода. Полученные соединения анализировали методами рентгенофазового анализа, оптической, ИК и КР-спектроскопии, магнетометрии, XAFS-спектроскопии.

Уточнение структуры полученных соединений позволило заключить, что медь встраивается в гексагональные каналы и остается в них после различных термообработок образцов. По данным магнитных измерений окрашенные образцы проявляют парамагнетизм со спином 1, что предполагает наличие двух неспаренных электронов и свидетельствует в пользу присутствия в образцах меди в степени окисления +3. По результатам XPS и XANES-спектроскопии был сделан вывод о том, что основная степень окисления меди в соединениях +1, при этом имеется некоторое количество трехвалентной меди, зависящее от условий термообработки. Йодометрическое титрование окрашенных образцов в ряде случаев демонстрирует повышенное содержание окислителя в данных соединениях, что связано с сосуществованием ионов меди с пероксид-ионами.

После проведения отжигов в токе кислорода цвет образцов углубляется, при этом увеличивается относительное содержание трехвалентной меди. Отжиг в токе аргона влечет за собой существенную потерю цвета, доля окисленной меди падает практически до нуля. Исходя из проведенных экспериментов, был сделан вывод, что медь находится в гексагональных каналах преимущественно в степени окисления +1, однако имеется небольшое количество ионов меди в степени окисления +3, с которыми связано возникновение интенсивной окраски.

Публикации выпускника:

1. Казин П.Е., Зыкин М.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М. *Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих апатитов состава $Ca_5(PO_4)_3Cu_yO_{y+\delta}(OH)_{0.5-y-\delta}X_{0.5}$ (X = OH, F, Cl)* // **Журнал неорганической химии,** 2008, т.53, №3, с.409-414.
2. Kazin P.E., Zykin M.A., Gazizova O.R., Tretyakov Yu.D. *Introduction of copper ions in the hexagonal channels of the apatite type La-Sr and La-Ca silicates* // **Z. Anorg. Allg. Chem.,** 2009, vol.635, p.2072-2076.
3. Казин П.Е., Зыкин М.А., Ромашов А.А., Третьяков Ю.Д. *Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих фосфатов щелочноземельных металлов со структурой апатита* // **Журнал неорганической химии,** 2010, т.55, №2, с.179-183.
4. Зыкин М.А., Казин П.Е. *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **VI школа молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»,** Москва, 2006, с.5.
5. Зыкин М.А., Казин П.Е. *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **III школа молодых ученых по химической синергетике,** Москва, 2006, с.90.
6. Зыкин М.А., Казин П.Е. *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **XVII Менделеевская конференция молодых учёных,** Самара, 2007, с.32.
7. Зыкин М.А., Казин П.Е. *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция,** Москва, 2007, с.32.
8. Зыкин М.А., Казин П.Е. *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2008, с.45.
9. Зыкин М.А., Казин П.Е. *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2009, с.38.
10. Зыкин М.А., Казин П.Е. *Разработка метода получения гидроксоапатита стронция, содержащего ионы меди в гексагональных каналах, соосаждением из водных растворов* // **X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»,** Звенигород, 2010, с.73.
11. Зыкин М.А., Зубавичус Я.В., Казин П.Е. *Исследование валентного состояния меди в соединениях состава $Sr_5(PO_4)_3Cu_xOH_y$* // **VIII Курчатовская молодежная научная школа,** Москва, 2010, с.181.

Синтез монодоменных высококоэрцитивных частиц $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ методом кристаллизации стекол в системе SrO-Fe_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3

Петров Н.А.

Руководители: д.х.н, проф. Казин П.Е., к.х.н. Трусов Л.А.

В настоящее время развитие информационных технологий вызывает необходимость разработки новых устройств хранения информации. Стремление к увеличению плотности записи современных магнитных носителей приводит к тому, что коэрцитивная сила частиц, используемых в качестве битов информации, должна увеличиваться. Перспективным материалом для решения этой проблемы является магнитотвердый $SrFe_{12}O_{19}$, который уже нашел широкое применение в промышленности для создания постоянных магнитов. Это обусловлено тем, что гексаферрит стронция является химически инертным и термически устойчивым материалом, и в связи с этим не требует специальных защитных покрытий для практического применения.

Отличаясь от альтернативных материалов сравнительно низкой стоимостью, гексаферрит стронция охватывает около 75% рынка магнитожестких материалов, поэтому улучшение его свойств и модификация методов получения $SrFe_{12}O_{19}$ являются актуальными задачами материаловедения.

Кристаллизация оксидного стекла при его термической обработке является удобным методом синтеза, позволяющим проводить легирование, а также контролировать размер и форму образующихся частиц. Полученная стеклокерамика может быть использована либо как самостоятельный материал, либо служить промежуточным звеном для синтеза магнитных порошков путем растворения немагнитной матрицы.

В качестве исходных прекурсоров использовались $SrCO_3$, Fe_2O_3, H_3BO_3 и Al_2O_3 марки х.ч. Стекла нескольких серий были получены закалкой расплава исходных реагентов между стальными валами. Образцы стеклокерамики синтезировались термической обработкой стекол при температурах отжига 650–970 °C. Путем обработки стеклокерамики 3 % раствором HCl при температуре 50 °C с использованием ультразвука были получены порошки алюминий-замещенных гексаферритов.

Полученные магнитные порошки и образцы стеклокерамики были охарактеризованы методами РФА (полнопрофильный анализ методом Ритвельда проводился в программе RIETAN), дифференциального термического анализа, электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС-ИСП), мессбауэровской спектроскопии и магнитометрии (весы Фарадея, SQUID-магнитометр).

Изучен фазовый состав образцов стеклокерамики в зависимости от температуры и времени отжига. Гексаферрит стронция кристаллизуется совместно с $SrAl_2O_4$ и $Sr_2B_2O_5$. Определена степень замещения Fe на Al в гексаферрите стронция. С учетом погрешностей она составляет 5-20 % для всех образцов и достигает предельного значения порядка x=2,5. С помощью мессбауэровской спектроскопии и метода Ритвельда исследован характер замещения железа на алюминий в порошках гексаферритов. Определено, что ионы Al^{3+} предпочтительно входят в $4f_1$ и $2a$ кристаллографические позиции атомов железа в структуре гексаферрита стронция. Исследованы магнитные свойства полученных образцов стеклокерамики и порошков гексаферрита стронция. Ряд образцов достигает рекордных для данного метода получения гексаферритов значений коэрцитивной силы свыше 12000 Э.

Публикации выпускника:

1. Zaitsev D.D., Vasil'ev A.V., Kushnir S.E., Kazin P.E., Petrov N.A., Tret'yakov Yu.D., Jansen M. *Preparation of a (La,Sr)MnO_{3-x} -based magnetoresistive composite from borate glass* // **Doklady Akademii Nauk**, 2007, Vol.412, №4, p. 498-499.
2. Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Yaroshinskaya N.V., Petrov N.A., Jansen M. *Hexaferrite submicron and nanoparticles with variable size and shape via glass-ceramic route //* **Journal of Physics: Conference Series 200**, 2010, 072048.
3. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Вишняков Д.А., Петров Н.А. *Синтез магнитной стеклокерамики в системе $SrO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3$* // **V школа - семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 2005.
4. Петров Н.А. *Синтез гексаферрита стронция из стекла системы $Na_2O–SrO–Fe_2O_3–B_2O_3–Al_2O_3$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006.
5. Петров Н.А. *Исследование магнитной стеклокерамики на основе $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$* // **III школа - конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006.
6. Петров Н.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Синтез гексаферрита стронция из стекла системы $Na_2O–SrO–Fe_2O_3–B_2O_3–Al_2O_3$* // **VI школа - семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва, 2006.
7. Петров Н.А., Трусов Л.А. *Модифицирование стекол в системе $SrO–Fe_2O_3– Al_2O_3–B_2O_3$ оксидами натрия и лантана* // **XVII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, Самара, 2007.
8. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Петров Н.А. *Высококоэрцитивные нанокомпозиты на основе гексаферрита стронция* // **VII международная научная конференция «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии»,** Кисловодск, 2007.
9. Петров Н.А. *Синтез магнитных материалов на основе гексаферрита стронция в системе $Na_2O–SrO–Fe_2O_3–B_2O_3–Al_2O_3$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008.
10. Трусов Л.А., Петров Н.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Получение наночастиц гексаферрита стронция методом кристаллизации оксидных стекол* // **VIII Международная конференция «Химия твёрдого тела и**

современные микро и нанотехнологии», Кисловодск – Ставрополь, 2008, с.458.
11. Петров Н.А., Трусов Л.А. *Получение магнитных композитов на основе $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ методом кристаллизации оксидных стекол* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2009.

Синтез, структура и фотолюминесцентные свойства комплексов фторированных *β*-дикетонатов Eu (III) с *O*-донорными бидентатными лигандами

Плешков Д.Н.

Руководители: д.х.н., проф. Кузьмина Н.П., к.х.н. Елисеева С.В.

β-Дикетонаты европия широко известны как люминесцентные материалы, перспективные для применения в электролюминесцентных устройствах и в качестве люминесцентных меток в различных системах. Разнолигадное комплексообразование (РЛК) с нейтральными лигаднами является наиболее эффективным приемом в дизайне подобных материалов. Для сенсибилизации люминесценции европия в настоящее время наиболее эффективными признаны бидентатные *N*-донорные лиганды. Однако в литературе до последнего времени не было практически никакой информации о комплексах *β*-дикетонатов лантанидов с *O*-донорными бидентатными лигандами, хотя известно, что кислород как донорный атом образует с лантанидами более прочные связи, что может способствовать повышению эффективности сенсибилизации люминесценции.

Целью настоящей работы был синтез новых фторированных *β*-дикетонатов европия(III) [Eu(dik)$_3$(Q)] (Hdik – гексафторацетилацетон (Hhfa), бензоилтрифторацетон (Hbta) или теноилтрифторацетон (Htta)) с нейтральными бидентатными *O*-донорными лигандами Q: 1,4-диацетилбензолом (acbz), 1,4-диацетоксибензолом (acetbz), 1,4-диметилтерефталатом (dmtph), 2,2'-дипиридил-*N*,*N*'-диоксидом (dipyox), и выявление зависимости их функциональных свойств от состава и строения.

В работе подобрана методика синтеза выбранных соединений и проведена характеристика их состава различными физико-химическими методами. Для [Eu(hfa)$_3$(Q)] решены структуры методом рентгеноструктурного анализа и показано, что [Eu(hfa)$_3$(Q)] (Q=acbz, acetbz, dmtph) имеют полимерное строение за счет мостиковой функции нейтрального лиганда, тогда как [Eu(hfa)$_3$(dipyox)] является мономером. Для выявления роли разнолигандного комплексообразования в изменении оптических свойств соединений (i) оценены энергии триплетных уровней нейтральных лигандов по спектрам фосфоресценции комплексов [Lu(NO$_3$)$_3$(Q)·*n*H$_2$O], (ii) проведено сопоставление величин квантового выхода, времен жизни возбужденных уровней (при 77 и 298 К) для [Eu(dik)$_3$·2H$_2$O] и [Eu(dik)$_3$(Q)]. По результатам термического анализа в атмосфере азота [Eu(dik)$_3$(Q)] устойчивы до ~170–210°С. Результаты квантово-химического моделирования, выполненного для комплексов [Eu(dik)$_3$(Q)] (Q = dipyox, dipy) методом функционала электронной плотности, показали, что при образовании РЛК энергия присоединения бидентатного O-донорного нейтрального лиганда выше, чем *N*-донорного. Так, энергия связи $Eu - O_{dipyox}$ в [Eu(hfa)$_3$(dipyox)] составляет 97,6 кДж, а энергия связи Eu - N_{dipy} в [Eu(hfa)$_3$(dipy)] 81,1 кДж. Получены тонкие пленки [Eu(hfa)$_3$(Q)] методом термического напыления в вакууме и методом нанесения на вращающуюся подложку (spin-coating). Изучена их морфология, показано, что толщина пленок находится в пределах 100–200 нм, а среднеквадратичная шероховатость составляет менее 30 % толщины, что дает принципиальную возможность создания на основе этих пленок органических светоизлучающих диодов (ОСИД). Произведено сравнение люминесцентных характеристик пленок с исходными порошками.

Публикации выпускника:

1. Eliseeva S.V., Pleshkov D.N., Lyssenko K.A., Lepnev L.S., Buenzli J.-C.G., Kuzmina N.P. *Highly Luminescent and Triboluminescent Coordination Polymers Assembled from Lanthanide beta-Diketonates and Aromatic Bidentate O-Donor Ligands* // **Inorganic Chemistry**, 2010, v.49, p.9300-9311.
2. Eliseeva S.V., Pleshkov D.N., Lyssenko K.A., Lepnev L.S., Bünzli J.-C.G., Kuzmina N.P. *Deciphering the three beneficial effects of 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide on the luminescence sensitization of lanthanide(III) hexafluoroacetylacetonate ternary complexes* // **Inorganic Chemistry**, DOI: 10.1021/ic200450x, published on the Web, May 5, 2011.
3. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Кузьмина Н.П. *Разнолигандные гексафторацетилацетонаты РЗЭ(III) с О-донорными лигандами: синтез и фотолюминесцентные свойства* // **XVII Менделеевская конференция молодых учёных,** Самара, 2007, с.59.
4. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Кузьмина Н.П. *Разнолигандные гексафторацетилацетонаты РЗЭ(III) с О-донорными лигандами: синтез и фотолюминесцентные свойства* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике,** Москва, 2007, с.25.
5. Плешков Д.Н., Елисеева С.В. *Модифицирование функциональных свойств гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) за счет разнолигандного комплексообразования с О-донорными бидентатными лигандами* // **X Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2008, с.243.
6. Плешков Д.Н., Елисеева С.В. *Модифицирование функциональных свойств гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) за счет разнолигандного комплексообразования с О-донорными бидентатными лигандами* // **VIII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 2008, с.89.
7. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Лысенко К.А., Лепнев Л.С., Котова О.В., Кузьмина Н.П. *Новые разнолигандные комплексы РЗЭ(III) с гексафторацетилацетоном и нейтральными бидентатными О-донорными лиган-*

дами: синтез, структура и оптические свойства // **Международная конференция «Органическая нанофотоника»**, Санкт- Петербург, 2009, с.95.

8. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Котова С.В. *Новые разнолигандные комплексы РЗЭ(III) с гексафторацетилацетоном и О-донорными бидентатными лигандами: синтез, структура и фотолюминесцентные свойства* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2008, с.189.
9. Eliseeva S., Pleshkov D., Lyssenko K., Lepnev L., Kuzmina N. *Turning of the luminescent properties of* Eu^{III} *and* Tb^{III} *hexafluoroacetylacetonates by insertion bidentate O-donor ligands* // **XXI Tage der Seltenen Erden Terrae Ragae 2008,** Bochum, 2008.
10. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Кузьмина Н.П. *Разнолиганные гексафторацетилацетонаты РЗЭ(III) с О-донорными бидентатными лигандами* // **XIX Менделеевская конференция молодых учёных,** Санкт-Петербург, 2009, с.108.
11. Плешков Д.Н., Елисеева С.В. Котова О.В. *Новые разнолигандные комплексы РЗЭ(III) с гексафторацетилацетоном и О-донорными бидентатными лигандами: синтез, структура и фотолюминесцентные свойства* // **IX конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы, нанотехнологии»**, Звенигород, 2009, с.68.
12. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Котова С.В. *Проблемы и перспективы тонкопленочных материалов на основе разнолигандных комплексов Eu(III)* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2010, с.146.
13. Плешков Д.Н., Елисеева С.В. Котова О.В. *Гексафторацетилацетонаты европия (III) с 2,2-дипиридил-N'N-диоксидом и дипиридилом: функциональные свойства и причины их различий* // **X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звенигород, 2010, с.73.
14. Eliseeva S.V., Pleshkov D.N., Lyssenko K.A., Bünzli J.-C.G., Kuzmina N.P. *Luminescent coordination polymers assembled from lanthanide β-diketonates and aromatic bidentate O-donor ligands* // **International Summer School "Supramolecular Chemistry in Materials Science".** 2010, Krutyn, Poland.
15. Eliseeva S.V., Pleshkov D.N., Lyssenko K.A., Bünzli J.-C.G., Kuzmina N.P. *Designing highly luminescence materials based on ternary complexes of lathanide β-diketonates* // **International Conference on Luminescence of Lanthanides.** Odessa, Ukraine, 2010.
16. Плешков Д.Н., Цымбаренко Д.М. *Фторированные β-дикетонаты европия (III) с 2,2-дипиридил-N'N-диоксидом и 2,2-дипиридилом: функциональные свойства и причины их различий* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2011, с.122.

Поиск новых тонкопленочных мультиферроиков на основе гексагональных ферритов РЗЭ

Акбашев А.Р.

Руководитель: д.х.н., проф. Кауль А.Р.

В последние годы большую популярность приобрели материалы со свойствами мультиферроиков. Мультиферроики – это кристаллические твердые тела, в которых сосуществуют два типа упорядочений – магнитного и электрического. Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля (магнитоэлектрический эффект) такие материалы могут найти широкое применение не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в спинтронике.

В данной работе исследуются тонкие пленки на основе гексагональных ферритов РЗЭ $RFeO_3$ (R=Eu-Lu). Изоструктурность $RFeO_3$ широко исследуемым мультиферроикам – гексагональным манганитам РЗЭ $RMnO_3$ – говорит о вероятном сосуществовании магнитного и сегнетоэлектрического порядков и в ортоферритах РЗЭ. Известно, что соединения $RFeO_3$ обладают перовскитной структурой, однако их гексагональная модификация может быть стабилизирована в виде тонких пленок.

Тонкие пленки гексагональных фаз на основе $RFeO_3$ были получены с использованием метода химического осаждения из паровой фазы летучих металлорганических соединений (MOCVD) на подложках (111) $ZrO_2(Y_2O_3)$ и (111) MgO. Были синтезированы гексагональные $RFeO_3$ (R=Tb-Er, Y, Lu, $Lu_{1-x}Sc_x$), из которых соединения с R=Tb, Dy, Ho, $Lu_{1-x}Sc_x$ – впервые. В рамках работы также были впервые успешно предприняты попытки синтеза твердых растворов $LuFe_{1-x}M_xO_3$ (M=Co, Ni) с гексагональной структурой. Подробные рентгенографические исследования тонких пленок позволили определить эпитаксиальные соотношения между гексагональной фазой пленки и подложкой, проследить эволюцию механических напряжений пленок в зависимости от их толщины и определить примесные фазы, возникающие в тонких пленках при отклонении от желаемой стехиометрии. С использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были подробно изучены пленки одних из наименее стабильных соединений – $DyFeO_3$ и $LuFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$. Также был определен предел существования гексагональной фазы для твердых растворов $Lu_{1-x}Sc_xFeO_3$.

Методом атомно-силовой микроскопии пьезоотклика и генерации второй оптической гармоники была идентифицирована сегнетоэлектрическая фаза в гексагональных $RFeO_3$ при комнатной температуре. Изучены оптические свойства пленок в ИК области спектров. Измерены температурные и полевые зависимости магнитного момента полученных гексагональных ферритов. Аномалии на температурных зависимостях магнитного момента предположительно могут быть отнесены к магнитным переходам в тонких пленках.

Публикации выпускника:

1. Akbashev A.R., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R. *Thin-film multiferroic nanocomposites in the system $LuMnO_3 – Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ obtained by MOCVD* // **International scientific journal for alternative energy and ecology**, 2008, N1.
2. Kartavtseva M.S., Gorbenko O.Yu., Kaul A.R., Akbashev A.R., Murzina T.V. *$BiFeO_3$ thin films prepared by MOCVD* // **Surface and coating technology**, 2007, V.201, p.9149-9153.
3. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю. *Синтез дипивалоилметанатов празеодима, лютеция и стронция как прекурсоров для получения композитной пленки состава $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$-$LuMnO_3$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2007.
4. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю. *Синтез дипивалоилметанатов празеодима, лютеция и стронция как прекурсоров для получения композитной пленки состава $Pr_{(1-x)}Sr_xMnO_3$-$LuMnO_3$* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, с.63.
5. Акбашев А.Р., Картавцева М., Горбенко О.Ю. *Синтез дипивалоилметаната висмута для получения тонкой пленки состава $BiFeO_3$* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ-2007**, Москва, 2007, с.5.
6. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю. *Синтез дипивалоилметанатов празеодима, лютеция и стронция как прекурсоров для получения композитной пленки состава $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$-$LuMnO_3$* // **Летняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ**, Москва, 2007.
7. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю. *Поиск и исследование тонкопленочных материалов со свойствами мультиферроиков* // **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 2007, с.1.
8. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю., Картавцева М.С. *Тонкопленочные мультиферроики $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ и $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$: получение и анализ структуры* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008.
9. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю. *Поиск и исследование тонкопленочных материалов со свойствами мультиферроиков* // **XVIII Менделеевская конференция молодых ученых,** Белгород, 2008, с.8.
10. Gorbenko O.Yu., Akbashev A.R., Kaul A.R. *Thin-film Multiferroic Nanocomposites in the System $LuMnO_3$-$Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$* // **3rd International Conference «Smart Materials, Structures and Systems» (CIMTEC 2008)**, Italy, 2008, p.13.
11. Akbashev A.R., Gorbenko O.Yu. *Multiferroic $LuMnO_3 – Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ thin film nanocomposite* // **MISM-2008**, Moscow, 2008.
12. Акбашев А.Р. *Получение и исследование нового типа мультиферроиков со сменой спиновых состояний* // **Конференция молодых ученых «Ак-**

туальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии», Звенигород, 2009, с.10.
13. Akbashev A.R., Ganshina E.A., Murzina T.V., Kaul A.R. *New thin-film $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ multiferroics: preparation and analysis of structure //* **EMRS**, France, 2009, P.1.
14. Akbashev A.R., Ganshina E.A., Murzina T.V., Kaul A.R. *New thin-film $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ and $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ multiferroics: preparation and analysis of structure //* **EuroCVD-17,** 2009, 2556.
15. Акбашев А.Р., *Новый композитный тонкопленочный мультиферроик на основе манганитов РЗЭ //* **Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звенигород, 2010, с.2.
16. Акбашев А.Р. *Получение и исследование тонкопленочных гексагональных ферритов РЗЭ* // **Международная научная конференция студентов, спирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2011.

Получение тонких плёнок смешанных оксидов РЗЭ методом химического осаждения из раствора

Лаврёнов И.В.

Руководители: д.х.н., проф. Кузьмина Н.П., к.х.н. Амеличев В.А.

Оксиды $LnLn'O_3$ со структурой перовскита обладают высокой диэлектрической проницаемостью, химической стойкостью и широкой запрещенной зоной, и могут быть использованы, в частности, как диэлектрики (high-k-materials). Для их широкого применения необходим доступный метод получения этих оксидов в виде тонких пленок.

Целью работы является синтез тонких пленок смешанных оксидов $LnLn'O_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln'$ = Lu, Yb, Tm, Er) методом химического осаждения из растворов. Для достижения цели в работе использованы два варианта метода: осаждение из растворов металл-органических прекурсоров (Metal Organic Chemical Solution Deposition – MOCSD), а так же золь-гель метод с добавкой термореактивного полимера (Polymer-Assisted Nanoparticle Deposition, PAND). Для обоих методов решены следующие задачи: 1) выбор и характеристика прекурсоров и их растворов (растворимость, вязкость, устойчивость, степень гомогенизации компонентов); 2) изучение условий фазообразования в объемных образцах (термические превращения, фазовый состав), 3) синтез и характеристика тонких пленок (фазовый состав, ориентация, роль эффекта эпитаксиальной стабилизации)

В методе MOCSD в качестве прекурсоров выбраны пропионаты (HProp – пропионовая кислота) и их разнолигандные комплексы с моноэтаноламином (MEA), а в методе PAND – анион-дефицитные гидроксозоли. Методом MALDI показано наличие в растворах $(La,Lu)Prop_3$ в HProp ди- и тетрамерных фрагментов со статистическим распределением катионов. По данным TEM, гидроксозоли состоят из кристаллов индивидуальных гидроксидов размером 10-20 нм.

Изучение образования *LnLn*'O_3 в объемной фазе методом TA и XRD показало, что температура образования кристаллического оксида $LaLuO_3$ составляет 670°C для пропионатных и 830°C для гидроксид-полимерных прекурсоров. Для других комбинаций РЗЭ эта температура определяется фазовой диаграммой и атмосферой обжига.

Исследовано влияние подложки (00l) MgO, рассогласование параметров которой с *LnLn'*O_3 менее 1%, и эффекта эпитаксиальной стабилизации на образование смешанных оксидов со структурой перовскита *LnLn'*O_3 в тонких пленках. Полученные пленки исследовали методом тонкопленочной рентгеновской дифракции в различных геометриях. Исследован фазовый состав и ориентация пленок, образующихся при обжиге прекурсорного слоя (La,Lu)$Prop_3$, как функция координат "температура обжига – скорость нагрева". Эпитаксиальная пленка $LaLuO_3$ с ориентацией (0k0) получена при 700°C в режиме быстрого нагрева до температуры обжига (Rapid Thermal Annealing)

На подложках (00l) MgO обнаружена эпитаксиальная стабилизация в виде пленок (0k0)-ориентации оксокарбоната лантана $La_2O_2CO_3$, являющегося промежуточным продуктом термолиза пропионатного прекурсора и устойчивого до температур более 1000°C. Показано, что $La_2O_2CO_3$ в смеси с Lu_2O_3 является конечным продуктом обжига не только прекурсорного слоя при 800 – 1000°C в режиме медленного нагрева, но и поликристаллической пленки $LaLuO_3$ при 1000°C на воздухе. Предложена схема термических превращений прекурсорного слоя (La,Lu)$Prop_3$ в различных режимах обжига. Получены эпитаксиальные пленки $LaErO_3$ и $PrYbO_3$ на подложках (00l) MgO.

Показано, что при осаждении пленок $LaLuO_3$ на (001) MgO из гидроксид-полимерных прекурсоров наличие подложки не снижает температуру рекристаллизации $LaLuO_3$ по сравнению с объемной фазой. Эпитаксиальная пленка ориентации (0k0) получена обжигом прекурсорного слоя при 900°C в режиме медленного нагрева.

Публикации выпускника:

1. <u>Лавренов И.В,</u> Нездойминога Д.А., Кузьмина Н.П. *Получение смешанных оксидов LnLn'O_3 со структурой перовскита методом химической гомогенизации из растворов металл-органических прекурсоров //* **Неорганические Материалы,** в печати.
2. Лавренов И.В. *Осаждение тонких перовскитных пленок $LaLuO_3$ методом CSD* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов»**, Москва, 2010.
3. Lavryonov I.V., Kuzmina N.P., Kaul A.R., Tarasova J.V., Bovina E.A., Chibirova F.Kh. *Chemical solution approaches to synthesis of inter-lanthanide LnLn'O_3 perovskites //* **16th Workshop on Dielectrics in Microelectronics,** Bratislava, Slovakia, 2010, WoDiM-2010.

4. Лавренов И.В., Бовина Е.А., Чибирова Ф.Х. *Наноразмерные пленки перовскитных оксидов $LnLn'O_3$* // **VIII Курчатовская Молодежная Научная Школа,** 2010.
5. Лавренов И.В., Григорьев А.Н., Кузьмина Н.П., Нездойминога Д.А. *Получение смешанных оксидов РЗЭ со структурой перовскита методом химического осаждения из раствора* // **XXV Международная Чугаевская Конференция по Координационной Химии**, 2011.
6. Лавренов И.В. *Получение тонких плёнок смешанных оксидов РЗЭ методом химического осаждения из раствора* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов»**, Москва, 2011.
7. Лавренов И.В. *Исследование влияния катионного состава на структуру и люминесценцию в системе $M^I{}_2MoO_4 - Eu_2(MoO_4)_3$* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов»**, Москва, 2009.

Синтез и сверхпроводящие свойства тонких эпитаксиальных пленок $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = Y, Lu) с оксидными нановключениями

Чендев В.Ю.

Руководитель: к.х.н. Самойленков С.В.

Сверхпроводниковые ленты на основе многослойных оксидных покрытий на текстурированных металлических лентах позволяют значительно улучшить свойства разнообразных устройств для применения в области электроэнергетики, медицинской техники, транспортных систем и т.д. Сложные оксиды $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R – редкоземельный элемент), благодаря рекордно высоким токонесущим характеристикам, считаются одними из наиболее перспективных высокотемпературных сверхпроводников.

Целью настоящей работы являлось исследование возможностей увеличения плотности критического тока в эпитаксиальных пленках $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = Y, Lu) за счет образования центров пиннинга путем введения наноразмерных оксидных частиц внутрь структуры тонких пленок сверхпроводника.

Основной задачей данной работы являлось получение и исследование сверхпроводящих свойств тонких эпитаксиальных пленок $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, содержащих вторую фазу – оксидные наночастицы с различным химическим составом, размерами и концентрацией.

Методом химического осаждения из газовой фазы на монокристаллических подложках $SrTiO_3$ (001) получены тонкие эпитаксиальные пленки $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с включениями различных оксидов: Y_2O_3, Lu_2O_3, церата бария $BaCeO_3$, цирконата бария $BaZrO_3$, твердого раствора церата и цирконата бария$Ba(Zr,Ce)O_3$, иттрий-ниобата бария Ba_2YNbO_6. В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты РЗЭ $Y(thd)_3$, $Lu(thd)_2$, церия $Ce(thd)_2$ и меди $Cu(thd)_3$, аддукт дипивалоилметаната бария с 1,10-фенантролином $Ba(thd)_2 \cdot 2Phen$, ацетилацетонат циркония $Zr(acac)_4$ и дипивалоилметанат изопропилата ниобия $Nb(OC_3H_7)thd$.

Полученные пленки всесторонне исследовались методами рентгенофазового анализа, дифракции обратно отраженных электронов, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и сканирующей электронной микроскопии. Из данных РФА и ПЭМВР рассчитаны параметр кристаллической решетки и размер включений оксида иттрия (20*10 нм) и церата бария (15*15 нм). С помощью дифракции обратно отраженных электронов доказана взаимная ориентация решеток сверхпроводниковой матрицы пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и включений. Так, для включений оксида иттрия найдены эпитаксиальные соотношения (001)[100]$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ $\parallel$ (001)[110]Y_2O_3, что соответствует минимальным значениям рассогласования параметров кристаллических решеток $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и Y_2O_3.

Выяснено, что при частичном замещении Zr на Ce в примесной фазе $BaZrO_3$ тонких пленок на основе $YBa_2Cu_3O_7$ параметр кристаллической решетки сверхпроводника уменьшается, в то время как параметр а кристаллической решетки включений $Ba(Zr,Ce)O_3$ при увеличении содержания церия увеличивается. А при введении Nb в эпитаксиальную пленку на основе $YBa_2Cu_3O_7$ образуется примесная фаза $BaYNbO_6$. При этом параметр кристаллических решеток сверхпроводящей и примесной фаз увеличивается, а критическая температура немного падает. Для полученных образцов проведены измерения температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости и определены значения плотности критического тока.

Значения критической температуры полученных образцов составили от 82 до 89 К. Определенная плотность критического тока при 78 К достигает 2-3 МА/см^2, что близко к рекордным показателям для эпитаксиальных пленок.

Публикации выпускника:

1. Boytsova O.V., Chendev V.Yu., Samoylenkov S.V., Rodionov D.P, Kaul A.R. *The approach for intended thermomechanical properties adjustment via the solid solution formation: doped-MgO oxide layers on metal substrates //* **Journal of Optoelectronics and Advanced Materia**l, 2008, Vol.10, №4, p.867-870.
2. Boytsova O.V., Chendev V.Yu., Samoylenkov S.V., Rodionov D.P, Kaul A.R. *The approach for intended thermomechanical properties adjustment via the solid solution formation: doped-MgO oxide layers on metal substrates //* **Proceedings of The 5th conference "New Research trends in material science" ARM-5**, Sibiu, Romania, 2007, p. 810-812.
3. Boytsova O.V., Chendev V.Yu., Samoylenkov S. V., Kaul A.R. *The adjustment of the thermal expansion of functional oxide layers on metal substrates via solid solution formation //* **EMRS-2007 Spring Meeting**, Strasbourg, France, 2007.

4. Бойцова О.В., Самойленков С.В., Чендев В.Ю., Кауль А.Р., Родионов Д.П. // *Буферные слои для сверхпроводящих покрытий на металлических лентах: оптимизация термомеханических свойств путём создания твердых растворов* // **XII-й Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России» и XX Международный Симпозиум «Тонкие пленки в электронике»**, Москва, 2007, с.323-327.
5. Бойцова О.В., Самойленков С.В., Чендев В.Ю., Родионов Д.П., Кауль А.Р. *Оптимизация термомеханических свойств буферных слоев для сверхпроводящих покрытий на металлических лентах* // **XXIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, т.2, с.140.
6. Чендев В.Ю. *Синтез тонких пленок ВТСП на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с избытком иттрия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2008.
7. Чендев В.Ю. *Исследование влияния размера и распределения примесных частиц оксидов иттрия и редкоземельных металлов на сверхпроводящие свойства тонких пленок на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2009.
8. Boytsova O.V., Chendev V.Yu., Samoylenkov S. V., Vasiliev A.V., B. Lacroix, F. Paumier, R.J.Gaboriaud, Svetchnikov V.L., Voloshin I. F., Kaul A.R. *Inclusion effects on the properties of MOCVD grown YBCO-based nanocomposite thin films* // **EMRS-2009 Spring Meeting**, Strasbourg, France, 2009.
9. Бойцова О.В., Самойленков С.В., Кауль А.Р., Чендев В.Ю., Волошин И.Ф., // *Получение тонкопленочных сверхпроводящих композитов с нановключениями методом химического осаждения из пара* // **Четвертая Всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология»,** Хилово – Санкт-Петербург, 2009.
10. Бойцова О.В., Чендев В.Ю., Самойленков С.В., Кауль А.Р. *Создание тонкопленочного композита с повышенной токонесущей способностью на основе YBCO и наноструктурированных включений* // **XIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2010»,** Суздаль, 2010.
11. Чендев В.Ю. *Синтез и сверхпроводящие свойства тонких эпитаксиальных пленок $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = Y, Lu) с оксидными нановключениями* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** Москва, 2011.

Формирование цеолитного слоя NaA на керамических подложках при получении композитных мембран

Коложвари Б.А.

Руководители: н.с. Федосов Д.А.,
к.х.н., с.н.с. Смирнов А.В.

Мембранные технологии являются быстро развивающейся областью науки и промышленности. Основные задачи, которые решаются с помощью мембранных материалов, состоят в разделении и очистке газовых и жидких смесей. Цеолиты с диаметром пор меньшим, чем 1нм, являются особенно привлекательным мембранным материалом. Они обладают упорядоченной структурой со строго определенным размером пор, устойчивостью к высоким температурам, агрессивным средам и растворителям, могут иметь кислотную или основную природу, гидрофильные или гидрофобные свойства.

Нанесение цеолитного слоя на макропористые подложки открывает новые области применения таких материалов. Так, цеолитные мембраны способны осуществлять сепарирование смесей, компоненты которых обладают близкими температурами кипения, разделение молекул с одинаковой молекулярной массой, а также соединений, образующих азеотропные составы. Основным препятствием на пути развития новых мембранных процессов являются трудности, возникающие при синтезе и использовании цеолитных мембран, которые делают их производство и эксплуатацию дорогостоящими, поэтому работы по поиску более эффективных и дешевых методов синтеза цеолитных мембран являются актуальными и важными.

Целью настоящей работы было изучение динамики роста селективного слоя NaA на внутренней поверхности различных трубчатых керамических подложек, а также анализ влияния состава подложки на толщину и качество мембраны.

В качестве подложек для цеолитных мембран использовались промышленно производимые трубки из алюмосиликатной керамики с внешним диаметром 10 мм внутренним диаметром 6 мм. С внутренней стороны поверхность трубок была покрыта слоем оксида титана, карбида кремния или одновременно двумя этими модификаторами. Слой цеолита NaA синтезировали из истинного раствора состава $Al_2O_3 : SiO_2 : Na_2O : H_2O = 1 : 2{,}5 : 50 : 500$ в проточной системе при температуре 50°C и атмосферном давлении. Синтез проводился в несколько циклов длительностью до 20 часов, после каждого цикла образцы отмывали дистиллированной водой и высушивали.

Морфологию и фазовый состав селективного слоя изучали методами РЭМ и РФА. Качество цеолитного слоя определяли по газопроницаемости мембран по N_2, а селективность в эксперименте по первапорационному разделению смеси вода/этанол состава 5 и 95 % соответственно.

Обнаружено, что на поверхности подложек с промежуточным слоем SiC образуется больше зародышей фазы NaA, чем на подложках со слоем TiO_2. Газоплотный слой цеолита на первых подложках образуется уже после 2-го цикла синтеза. На подложках с нанесенным слоем TiO_2, формируется меньше зародышей, но рост кристаллов идет более интенсивно – хорошо ограненные кубические кристаллы цеолита можно наблюдать на микрофотографиях образцов уже после 1-го цикла синтеза. Однако, образование монолитного слоя происходит существенно медленнее, чем на подложках с карбидом кремния.

Наилучшие мембранные характеристики среди синтезированных образцов были получены на подложке, внутренняя поверхность которой была покрыта слоем карбида кремния, пропитанного золем TiO_2. Коэффициент первапорационного разделения составил $\alpha \sim 280$ при производительности мембраны ~0,35 кг/(м^2*ч).

Публикации выпускника:

1. Коложвари Б.А., Зосимова П.А. *Устойчивость к отравлению соединениями серы каталитической системы Pt/CoOy-MoOx* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2006, т.1, с.69.
2. Zosimova P.A., Kolojvary B.A., Smirnov A.V., Nesterenko S.N., Ivanova I.I. *Effect of Co Additions on Activity and Sulfur Tolerance of Pt-Mo Catalysts* // **Meeting «Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites»**, St. Petersburg, 2006, p.143.
3. Коложвари Б.А., *Изменение дисперсности Pt в системе Pt/Al_2O_3 под воздействием лазерного облучения* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2009, с.9.

Сорбция, окислительно-восстановительное поведение плутония и образование наночастиц $PuO_2{\cdot}nH_2O$ в коллоидных суспензиях гематита

Романчук А.Ю.

Руководитель: д.х.н., проф. Калмыков С.Н.

Испытания ядерного оружия, деятельность предприятий ядерного топливного цикла, поступление жидких и твёрдых радиоактивных отходов (РАО) в окружающую среду привели к повсеместному загрязнению окружающей среды техногенными радионуклидами, в том числе трансурановыми элементами. Для разработки долгосрочных и безопасных хранилищ РАО, а также реабилитации загрязненных территорий необходимо предсказание миграционного поведения радионуклидов в окружающей среде. Для этого требуется информация о физико-химических формах радионуклидов и механизмах реакций, в которые они вступают. Наиболее опасными компонентами РАО являются долгоживущие изотопы актинидов, в том числе плутония, сложность химического поведения которого определяется разнообразием степеней окисления.

Целью данной работы является установление механизмов взаимодействия Pu(IV,V,VI) с коллоидными частицами гематита.

В работе использовался синтетически полученный образец гематита, который был охарактеризован с использованием рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, БЭТ-анализа и потенциометрического титрования. Были проведены сорбционные эксперименты с Pu(IV,V,VI) и его валентными аналогами Am(III), Th(IV), Np(V), U(VI) на поверхности гематита в широком диапазоне концентраций сорбата: при фемто- ($\sim 10^{-15}$ М), нано- ($\sim 10^{-9}$ М) и микромолярных ($\sim 10^{-6}$ М) концентрациях. Определение степени окисления радионуклидов проводили с использованием жидкостной экстракции и спектроскопии рентгеновского поглощения на L_{III}-крае плутония.

Было установлено, что сорбция плутония в отличие от его валентных аналогов на поверхности гематита сопровождается окислительно-восстановительными реакциями. Вне зависимости от исходной степени окисления плутония и его концентрации на поверхности коллоидных частиц стабилизируется Pu(IV) после достижения подвижного сорбционного равновесия. Однако было обнаружено отличие в кинетике сорбции плутония при фемтомолярных концентрациях от поведения при более высоких концентрациях (10^{-10} М - 10^{-6} М). Так при фемтомолярных концентрация наблюдается быстрая кинетика сорбции, в то время как при переходе к более высоким концентрациям наблюдается значительное замедление. С помощью спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS и XANES) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено образование кристаллических наночастиц $PuO_2 \cdot nH_2O$ размером 1-2 нм на поверхности гематита в процессе сорбции при концентрациях плутония выше $\sim 10^{-10}$ М. Этот процесс приводит к значительному замедлению кинетики сорбции и образованию трудно выщелачиваемой формы плутония.

Были рассчитаны константы равновесия реакции хемосорбции, приводящих к образованию комплексов состава $\equiv FeO\text{-}Pu(OH)_n$ на поверхности. Для актинидов в различных степенях окисления, установлены корреляции между величинами констант равновесия сорбционных реакций и константами гидролиза катионов в растворе, что объясняется электростатическим характером их взаимодействия с гидроксильными группами поверхности гематита и позволяет рассчитать неизвестные величины констант равновесия.

Публикации выпускника:

1. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Aliev R.A. *Plutonium sorption onto hematite colloids onto femto- and nanomolar concentrations* // **Radiochimica Acta,** 2011, v.99, p.137-144.

2. Романчук А. Ю., Калмыков С. Н., Новиков А. П., Захарова Е. В. *Закономерности сорбционного поведения ионов актинидов на минеральных коллоидных частицах* // **Российский химический журнал**, т. LIV, №3, 120-128.
3. Batuk D.N., Shiryaev A.A., Kalmykov S.N., Batuk O.N., Romanchuk A.Yu., Shirshin E.A., Zubavichus Y.V. *Sorption and speciation of uranium on silica colloids.* **In: Actinide nanoparticles research** (ed. Kalmykov S.N., Denecke M.A.), Heidelberg, Springer, 2011, p.315-332.
4. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Aliev R.A. *Sorption of Pu onto hematite colloids at various total sorbate concentrations* // **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2010, v.74, i.12, A879.
5. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Batuk O.N., Zubavichus Yu.V., Shiryaev A.A. *EXAFS investigation of plutonium sorption onto hematite colloids* // **ActinideXAS 2011**, 2011, Harima Science Garden City, Japan, P-13.
6. Kalmykov S.N., Shiryaev A.A., Zubavichus Yu.V., Romanchuk A.Yu., German K.E., Vlasova I.E. *Actinides and Tc speciation bound to colloids and particulate matter* **ActinideXAS 2011**, Harima Science Garden City, Japan, 2011, O-21.
7. Романчук А.Ю., Егоров А.В., Зубавичус Я.В., Ширяев А.А., Калмыков С.Н. *Сорбция ионов актинидов на коллоидных частицах гематита* // **«Радиохимия – наука настоящего и будущего»**, Москва, 2011, с.102.
8. Романчук А.Ю. *Сорбция ионов актинидов на коллоидных частицах гематита* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2011.
9. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. *Сорбция ионов актинидов на коллоидных частицах гематита* // **IV молодежная школа по радиохимии и ядерным технологиям**, Озерск, 2010, с.161.
10. Romanchuk A., Kalmykov S., Aliev R. *Sorption of Pu onto hematite colloids* // **NORM/RMRM 2010**, Pullman, USA, 2010.
11. Kalmykov S.N., Petrov V.G., Romanchuk A.Yu., Batuk D.N., Sscherbina N.S., Fadeev V.V., Shirshin E.A. *Uranium speciation in sulfuric acid after dump leaching of uranium ores* // **Radionuclide Migration**, Kennewick, USA, 2009, p.74.
12. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Teterin Yu.A. *Sorption and surface complexation of actinides onto hematite colloids* // **Russian-German Symposium on Actinide nano-Particles,** Moscow, 2009, p.57-58.
13. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Shcherbina N.S., Fadeev V.V. *Uranium (VI) sorption onto silica gel* // **Russian-German Symposium on Actinide nano-Particles**, Moscow, 2009, p.55-56.
14. Романчук А.Ю. *Сорбционное поведение U(VI) на оксидах Fe и Si* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2009, с.92.
15. Kalmykov S.N., Romanchuk A.Yu., Batuk D.N., Batuk O.N., Shiryaev A.A., Aliev R.A. *Actinide interaction with groundwater colloids: sorption at femto- to micromolar concentration range and surface complexation modeling* //

Asia-Pacific symposium on radiochemistry'09, Napa Valley, USA, 2009, p.3-S4-2.

16. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. *Sorption of actinides onto hematite colloids //* **VIII Finish-Russian symposium on radiochemistry**, Turku, Finland, 2009, P50.
17. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Щербина Н.С. *Сорбционное поведение Pu и U на оксидах Fe и Si //* **Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2009»**, Москва, 2009, с.328.
18. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. *Сорбционное поведение Pu(V) и U(VI) на оксидах Fe и Si //* **XIX Менделеевская конференция молодых ученых**, Санкт-Петербург, 2009, с.78.
19. Романчук А.Ю. *Исследование поведения частиц металлического железа в условиях хранилищ радиоактивных отходов* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008.
20. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. *Закономерности сорбции ионов актинидов на коллоидных частицах гематита //* **XVIII Менделеевская конференция молодых ученых**, Белгород, 2008, с.42.
21. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. *Закономерности сорбционного поведения ионов актинидов на коллоидных частицах гематита //* **Третья Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям**, Озёрск, 2008, с.40.
22. Романчук А.Ю. *Сорбция Am(III) на синтезированном гематите (α-Fe_2O_3)* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007.
23. Романчук А.Ю., Петрова А.Б., Калмыков С.Н. *Сорбция Pu(V) и Pu(IV) на различных синтезированных образцах гематита //* **XVII Менделеевской конференции молодых ученых**, Самара, 2007, с.45.
24. Романчук А.Ю. *Сорбция Pu(V) и Pu(IV) на синтезированных образцах гематита* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006, с.459-460.
25. Хасанова А.Б., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. *Сорбция Np(V), Pu(V) Pu(IV) на коллоидных частицах гетита и гематита //* **Пятая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2006»**, Дубна, 2006, с.285.

Сферические частицы диоксида титана с высокой площадью удельной поверхности: получение и свойства

Смирнов Е.А.

Руководитель: к.х.н., ст. преп. Гаршев А.В.

Материалы на основе микросфер диоксида титана являются перспективными в качестве высокоэффективных сорбентов: в сорбции радионуклидов, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), а также фотокатализе. С точки зрения практического применения наиболее важными характеристикам микросфер являются: сферическая микроморфология, активность поверхности и развитая пористая структура микрочастиц. Обычно синтез субмикронных сфер осуществляют в процессе реакции контролируемого гидролиза алкоксидов титана $Ti(OR)_4$, где R = Et, Pr, iPr, nBu, в неводных растворителях. Свойства продуктов, реакции гидролиза этих солей титана зависят от таких параметров как: температура, соотношения концентраций алкоксида титана и воды, скорости перемешивания, масштабного фактора и т.д. Для управления реакцией гидролиза представляется интересным использовать течение Куэтта-Тейлора, возникающее между двумя соосно вращающимися цилиндрами.

В настоящей работе нами предложен простой и дешёвый метод синтеза в режиме течения Куэтта-Тейлора высокоэффективных сорбентов на основе микросфер диоксида. Синтезированные частицы были проанализированы методами РЭМ, ПЭМ, АСМ, РФА, МДС, ТГА, а их химическая стабильность исследована с помощью МС-ИСП.

По данные РЭМ в ходе реакции гидролиза н-бутилата титана образуются сферические частицы размером от 100 до 1500 нм в зависимости от концентрации реагентов и среднеквадратичным отклонением (PDI) по данным МДС от 6% до 20%, соответственно (Рис.1). После синтеза микросферы подвергли гидротермальной обработке в различных условиях с целью формирования мезопористой структуры, при этом размер пор увеличился с 1-3 нм до 8-9 нм. По данным ТГА были рассчитаны составы до ($TiO(OH)_2$*0,4H_2O) и после гидротермальной обработки при 170^oC в течение 2 часов (TiO_2*0,5H_2O). Измерение механических характеристик показало, что материалы на основе микросфер TiO_2 превосходят материал сорбента на основе микросфер SiO_2. Согласно данным полученным в ходе изучения сорбции Am(III) на указанном сорбенте, а также широкому диапазону pH-стабильности (от 2 до 14), материал на основе микросфер TiO_2 соответствует критериям, предъявляемым к высокоэффективным сорбентам.

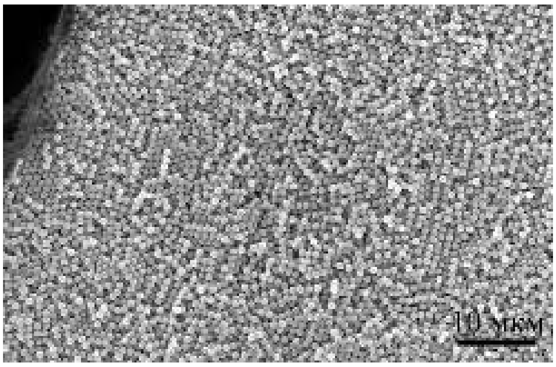

Рис. 1. Микросферы диоксида титана (<d>=1020±40 нм).

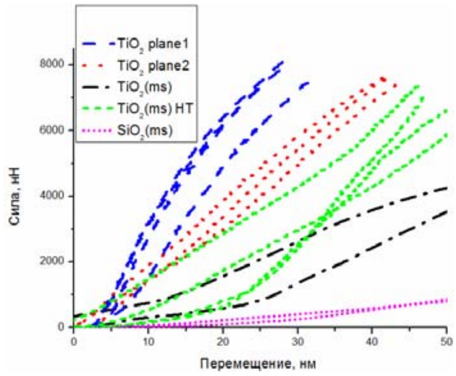

Рис. 2. Наноиндентирование микросфер диоксида титана.

Публикации выпускника:

1. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В. *Синтез свинец содержащих твёрдых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва.
2. Smirnov E.A., Garshev A.V., Knotko A.V., Meledin A.A., Chelpanov V.I., Zaytsev D.D., Putlyaev V.I., Kuklin A.I. *Synthesis by the internal oxidation reaction of the nanocomposites "magnetic M-hexaferrite matrix-nonmagnetic inclusion" for control of the its magnetic properties* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, Saint-Peterburg, 2006.
3. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В. *Синтез свинец содержащих твёрдых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением общего состава $Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yFe_{12}O_{19}/Sr_{1-x}Pb_xNd_yFe_{12-y}O_{19}/Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yCo_yFe_{12-y}O_{19}$* // **III Школа-конференция молодых учёных по химической синергетике**, Москва, 2006.
4. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Путляев В.И., Куклин А.И. *Внутреннее окисление как способ управления функциональными характеристиками твёрдых растворов на оснвое м*-гексаферрита // **VI международная научная конференция «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, 2006.
5. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В. *Получение и исследование Pb, Nd-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция (SrFe12O19)* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2007.
6. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Кирдянкин Д.И., Давидова И.В., Путляев В.И., Куклин А.И. *Химическое управление внутренним окислением некоторых оксидных твёрдых растворов* // **Международная конференция HighMatTech-2007**, Киев, 2007.

7. <u>Смирнов Е.А.</u>, Гаршев А.В., Кнотько А.В. *Криохимический метод синтеза свинец содержащих твёрдых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2008.
8. <u>Смирнов Е.А.</u>, Гаршев А.В., Пустовгар Е.А. *Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2009.
9. <u>Смирнов Е.А.</u>, Матвеева М.А., Челпанов В.И., Гаршев А.В. *Изучение свойств микросфер диоксида титана, полученных в процессе гидролиза в неводных растворителях* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2010.
10. <u>Матвеева М.А.</u>, Смирнов Е.А., Челпанов В.И., Гаршев А.В. *Изучение свойств микросфер диоксида титана, полученных в процессе гидролиза в неводных растворителях* // **XX Менделеевский конкурс научных работ студентов-химиков**, Архангельск, 2010.
11. <u>Garshev A.V.</u>, Smirnov E.A., Chelpanov V.I., Matveeva M.A. *Synthesis and properties of equigranular spherical TiO_2* // **Second Japanese-Russian young scientists conference on nano-materials and nano-technology**, Japan, 2010.
12. <u>Смирнов Е.А.</u>, Челпанов В.И., Матвеева М.А., Гаршев А.В. *Синтез и свойства субмикронных сферических частиц диоксида титана с высокими значениями площади удельной поверхности* // **X Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звенигород, 2010.
13. <u>Смирнов Е.А.</u>, Матвеева М.А., Челпанов В.И., Гаршев А.В. *Синтез в режиме течения Куэтта-Тейлора субмикронных микросфер диоксида титана, состоящих из наночастиц, и исследование их свойств (Synthesis of submicron titania microspheres composed of the nanoparticles via the Coutte-Taylor flow and investigation of their properties)* // **Третий международный форум по нанотехнологиям «RusNanoTech-2010»**, Москва, 2010.
14. Гаршев А.В., <u>Матвеева М.А.</u>, Смирнов Е.А., Челпанов В.И. *Синтез и свойства субмикронных частиц диоксида титана с высокими значениями площади удельной поверхности* // **VIII Курчатовская молодёжная научная школа**, Москва, 2010.
15. Гаршев А.В., <u>Челпанов В.И.</u>, Матвеева М.А., Смирнов Е.А. *Получение монодисперсных микросфер диоксида титана методом гидролиза н-бутилата титана и изучение их свойств* // **Четвертая всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2011»**, Москва, 2011.
16. <u>Смирнов Е.А.</u>, Матвеева М.А., Челпанов В.И., Гаршев А.В. *Сферические частицы диоксида титана с высокой площадью удельной поверхности: получение и свойства* // **Международная научная конференция сту-**

дентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 2011, (ISBN 978-5-317-03634-8).
17. Smirnov E.A., Matveeva M.A., Chelpanov V.I., Garshev A.V. *Synthesis and properties of titania microspheres consisted of nanoparticles with high specific surface area* // **EMRS 2011 Spring Meeting**, Nice, France, 2011.

Композиты на основе микросфер диоксида кремния и наночастиц серебра

Сеидова Р.Г.

Руководители: асп. Семенова А.А., д.х.н., проф. Гудилин Е.А.

Микросферы диоксида кремния являются удобной матрицей для создания функциональных нанокомпозитов. В настоящей работе рассмотрены возможности их использования в качестве носителей «диагностических наночастиц» серебра, перспективных для биомедицинских применений с использованием метода гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), обладающего высокой чувствительностью и позволяющего изучать живые клетки без их разрушения. Актуальной задачей является разработка способов получения таких композитов путем иммобилизации наночастиц с плазмонным резонансом на поверхности микросфер.

Целью данной работы является получение композитных частиц на основе микросфер диоксида кремния и наночастиц серебра, пригодных для использования в спектроскопии ГКР.

Для получения композитов на основе микросфер диоксида кремния и наночастиц серебра предложено несколько вариантов: пропитка микросфер нитратом серебра с последующим восстановлением, добавление нитрата серебра в процессе синтеза микросфер и модификация поверхности микросфер аминогруппами с последующей иммобилизацией предварительно полученных наночастиц серебра. При использовании последнего метода на первой стадии получали микросферы диоксида кремния гидролизом тераэтоксисилана в этиловом спирте, катализируемым водным раствором аммиака (метод Штёбера). На второй стадии поверхность данных частиц была модифицирована аминогруппами путем выдерживания микросфер в 3-аминопропилтриметоксисилане. На третьей стадии осуществляли иммобилизацию наночастиц серебра двумя способами: добавлением нитрата серебра и последующим восстановлением Ag^{+} аскорбиновой кислотой либо посредством смешивания модифицированных микросфер с приготовленными ранее коллоидами серебра. Полученные композитные частицы исследованы методами ПЭМ, УФ-видимой спектроскопии, лазерной корреляционной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-спектроскопии, РФА, капиллярной адсорбции азота при 77К (БЭТ, БДХ).

Микрофотографии ПЭМ демонстрируют, что наночастицы серебра закреплены на поверхности микросфер. Средний размер микросфер диоксида кремния составляет 270 нм, наночастиц серебра варьируется от 3 до 50 нм. В спектрах поглощения наблюдаются полосы плазмонного резонанса в области 400 – 450 нм. Полученные нанокомпозиты перспективны для создания наноструктурированных подложек для ГКР – диагностики нативных клеточных структур.

Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра

Низамов Т.Р.

Руководитель: к.х.н., в.н.с. Оленин А.Ю.

Наночастицы (НЧ) серебра различной геометрии (наносферы, наностержни, нанопроволоки) находят применение в оптике, аналитической химии, биологии и медицине из-за ценного набора физико-химических свойств (гигантское комбинационное рассеивание, поверхностный плазмонный резонанс и др.). Но в настоящее время проблема синтеза устойчивых НЧ с заданным размером и аспект фактором (aspect ratio) в препаративных количествах не решена. Вместе с тем, в литературе содержатся отрывочные сведения о химическом модифицировании поверхности серебряных НЧ.

Целью данной работы является разработка методов синтеза изотропных и анизотропных НЧ серебра и химического модифицирования поверхности полученных объектов.

Наночастицы серебра синтезировали в водных, водно-органических и органических средах. Во всех синтезах источником серебра был $AgNO_3$. В зависимости от методики синтеза получали наносферы, наностержни и нанопроволоки. Наносферы получали водным и водно-органическим синтезом. Анизотропные нч были получены по двухстадийной методике. На первой стадии в реакционной среде получали золотые (полиольный с.) или серебряные (по Мёрфи) зародыши, а на второй стадии происходило формирование анизотропных наночастиц серебра. Наностержни были получены полиольным синтезом и методом Мёрфи, а нанопроволоки – полиольным синтезом. Более подробная информация по синтезу приведена в таблице. Размер НЧ и аспект фактор оценивали с помощью ТЭМ. Продукт фракционировали седиментацией.

Химическое модифицирование поверхности НЧ проводилось тиолирующими агентами: цистеин*HCl (Cys), бутилксантогенат K (БКС), этандитиол (ЭДТ), цистеамин*HCl (ЦА), додекантиол (ДДТ), меркаптоянтарная кислота (МЯК) и 3-меркаптопропансульфонат Na (МПС). Би- и полифункциональные модификаторы с высоким сродством к поверхности НЧ вызывали коагуляцию (Cys, ЦА, ЭДТ) и выпадение осадка (Cys, ЦА). Меркаптокислоты стабилизировали НЧ в щелочной среде. Наибольшую эффективность показали гидрофобизирующие монофункциональные модификаторы

(ДДТ, БКС) в присутствии ПАВ (ЦТМАБ). Плотность и стабильность полученных монослоев качественно оценивалась последующим модифицированием БКС (изменение спектра) и Cys (изменение спектра и коагуляция). Более упорядоченные монослои образовывались при модифицировании ДДТ, т.к. НЧ не коагулировали и спектр изменялся незначительно. Плотность прививки модификатора оценивалась ТЭМ и элементным анализом.

Таблица.

Влияние экспериментальных условий на геометрию частиц серебра.

Реакционная среда			**Стабилизатор**		**Восстановитель**		**Геометрия частиц продукта**
H_2O			ЦТМАБ		$NaBH_4$		Наносферы
H_2O / CH_2Cl_2			ЦТМАБ (межфазовый переносчик)		$NaBH_4$		Наносферы
Стадия	**1**	**2**	**1**	**2**	**1**	**2**	
Синтез по Мёрфи	вода		Цитрат натрия	ЦТМАБ	Аскорбиновая к-та	$NaBH_4$	Наностержни Ag
Полиольный синтез	Глицерин, этиленгликоль, бутанол		Поливинилпирролидон				Наностержни/ нанопроволоки Ag

Методом сорбции нч на поверхности аминированного силикагеля (АС) постадийно были получены частицы-Янусы. На первой стадии НЧ сорбировались на поверхности АС, далее незащищенная поверхность НЧ была модифицирована ДДТ. После промывания и подкисления системы НЧ десорбировались в раствор и были промодифицированы БКС и наблюдалось изменение спектра коллоида.

На аспект фактор влияет концентрация зародышей в синтезе по Мёрфи и молярная масса ПВП в полиольном синтезе. Рост концентрации зародышей понижает, а с увеличение молярной массы ПВП повышает аспект фактор. Оптимальным модификатором поверхности является ДДТ, образующий упорядоченные монослои. Модифицированный коллоид устойчив и не подвергается модифицированию другими агентами. Через стадию сорбции НЧ серебра на поверхности АС получаются частицы Янусы с раздельно модифицированной поверхностью.

Публикации выпускника:

1. Низамов Т.Р., Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Лисичкин Г.В. *Образование анизотропных наночастиц серебра в условиях полиольного синтеза* // **X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звенигород, 2010, с.41.

Синтез и исследование люминесцентных свойств нанокомпозитов типа «опал-люминофор»

Самсонова Е.В.

Руководители: д.ф.-м.н. Орловский Ю.В.,
к.ф.-м.н. Климонский С.О.
Научный консультант: к.х.н. Елисеева С.В.

Нанокомпозиты типа «опал-люминофор» привлекают внимание широкого круга исследователей в связи с перспективами практического применения данных материалов для создания высокоэффективных светоизлучающих элементов, лазеров и т.д. Следует, однако, отметить, что люминесцентные свойства нанокомпозитов данного типа до сих пор не были детально исследованы. Данная работа посвящена синтезу нанокомпозитов типа «опал-люминофор», а также изучению и оптимизации их люминесцентных свойств.

Для получения нанокомпозитов типа «опал-люминофор» были синтезированы опалы на основе полистирола и инвертированные опалы на основе диоксида кремния с введенным в пустоты структуры люминесцентным органическим комплексом тербия с 2-пиразинкарбоновой кислотой. Данный люминофор характеризуется широкой полосой возбуждения и высокой интенсивностью люминесценции. Однако процессы безызлучаетельного переноса энергии на колебательные уровни ОН-групп молекул воды, происходящие при образовании гидратов комплекса, а также процессы миграции энергии по донорам к акцепторам, происходящие при наличии высокой концентрации доноров, могут существенно ухудшать люминесцентные свойства материала. В работе детально исследована кинетика люминесценции комплекса, введенного в пустоты прямых опалов на основе полистирола и инвертированных опалов на основе диоксида кремния и определены времена жизни возбужденного состояния и макропараметры безызлучательного переноса энергии. Также проведена оптимизация методики синтеза как за счет вакуумной сушки, приводящей к уменьшению числа акцепторов энергии, так и за счет уменьшения вероятности миграционных процессов, достигаемого за счет частичного замещения тербия иттрием.

Показано, что в случае нанокомпозитов типа «опал-люминофор» на основе полистирольной матрицы пространство расположения акцепторов является трехмерным, в то время как для нанокомпозитов типа «опал-люминофор», использующем в качестве матрицы инвертированный опал на основе диоксида кремния, пространство расположения акцепторов двумерно, что, по-видимому, является следствием переноса энергии на колебания ОН-групп молекул воды, связанных с поверхностью опаловой матрицы.

В работе впервые экспериментально подтверждено наличие флуктуационной стадии переноса энергии, определено граничное время перехода к ней, а также предложен адекватный метод анализа кинетики миграционно-ускоренного тушения люминесценции.

Публикации выпускника:

1. Коммисарова Л.Н., Рюмин М.А., Пухкая В.В., Самсонова Е.В., Орловский Ю.В. *Синтез и исследование свойств твердых растворов* $K_2Y_{1-x-y}Eu_xTb_y(MoO_4)(PO_4)$ *и* $K_2Y_{1-x-y}Eu_xTb_y(MoO_4)(PO_4)_{1-\delta}(VO_4)_\delta$ // **Журнал неорганической химии**, 2011 (в печати).
2. Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Samsonova E.V., Glushkov N.A., Eliseeva S.V., Alimov O.K., Orlovskii A.Yu., Klimonsky S.O. *Energy Transfer Probe for Characterization of Luminescent Photonic Crystals Morphology* // **Journal of Luminescence**, 2011, V.131, Is.3, p.449-452.
3. Orlovskii Yu.V., Fedorenko S.G., Samsonova E.V. *Fluctuation Kinetics of «Hopping» Luminescence Quenching* // **International conference on luminescence**, Ann Arbor, 2011, conference proceedings (in press).
4. Самсонова Е.В. *Исследование люминесцентных фотонных кристаллов флуоресцентно-кинетическим методом* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**. Москва, 2011, с.102.
5. Самсонова Е.В. *Синтез и свойства нанокомпозитов типа «опал-люминофор»* // II **Конкурс молодых ученых НЦ ЛМТ ИОФ РАН**, Москва, 2011, с.12.
6. Орловский Ю.В., Басиев Т.Т., Самсонова Е.В., Глушков Н.А. *Люминесцентно-кинетический зонд для характеризации морфологии люминесцентных фотонных кристаллов* // **XIV Международный симпозиум по спектроскопии кристаллов, допированных ионами редкоземельных и переходных металлов им. П.П. Феофилова**, Санкт-Петербург, 2010, с.111-112.
7. Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Samsonova E.V., Glushkov N.A., Alimov O.K., Eliseeva S.V. *Energy Transfer Probe for Characterization of Photonic Crystals Morphology* // **17th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids**, Chicago, 2010, p.9.
8. Орловский Ю.В., Басиев Т.Т., Самсонова Е.В., Глушков Н.А., Елисеева С.В., Алимов О.К., Орловский А.Ю., Климонский С.О., Осико В.В. *Кинетика безызлучательного переноса энергии как зонд для исследования морфологии люминесцентных фотонных кристаллов* // **Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Опалоподобные структуры»,** Санкт-Петербург, 2010, с.93-98.
9. Самсонова Е.В., Глушков Н.А., Орловский А.Ю. *Кинетика безызлучательного переноса энергии как инструмент для исследования морфологии люминесцентных фотонных кристаллов* // I **Конкурс молодых ученых НЦ ЛМТ ИОФ РАН**, Москва, 2010, с.16.
10. Самсонова Е.В. *Роль электростатических взаимодействий при самоорганизации коллоидных микрочастиц* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2008, с.83.

11. Самсонова Е.В., Синицкий А.С., Абрамова В.В. *Роль электростатических взаимодействий при самоорганизации коллоидных микрочастиц* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике,** Москва, 2006, с.83.

Боратгалогениды некоторых двухвалентных металлов и висмута: взаимосвязь состав – кристаллическая структура – нелинейно-оптические свойства

Егорова Б.В.

Руководитель: д.х.н., проф. Долгих В.А.

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является создание твердотельного источника лазерного излучения в УФ диапазоне спектра. Решение этой проблемы связывают с использованием эффекта генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в нелинейно-оптических (НЛО) соединениях за счет конвертирования излучения стандартного источника. Бораты представляются уникальным классом поиска для материалов таких конверторов ввиду наличия у них и широкой спектральной прозрачности и устойчивости к лазерному излучению, однако многие из них характеризуются низкими значениями нелинейно-оптической восприимчивости (НЛОВ). С этих позиций вызывает несомненный интерес обнаруженная сравнительно недавно аномально высокая интенсивность сигнала ВГ, генерируемого боратбромидом $Pb_2B_5O_9Br$. На сегодняшний день не ясна взаимосвязь между составом, структурой и НЛО свойствами фаз, и решающую роль в этом вопросе, по-прежнему, играет эмпирический подход. Другая сторона разработки материалов конверторов – нахождение условий получения перспективных фаз в форме, пригодной для практического использования: монокристаллов, композитов и т.п.

Целью данной работы является выявление взаимосвязи между химическим составом и НЛО восприимчивостью боратгалогенидов, реализацию которой осуществляли через решение следующих задач: определение структурных и НЛО особенностей смешаннокатионных хильгардитных фаз; поиск новых борат галогенидов; тестирование возможности создания на их основе НЛО стеклокомпозита.

В работе были синтезированы, структурно охарактеризованы и тестированы методом ГВГ разнокатионные твердые растворы $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$ (M=Eu,Ba,Sr) со структурой типа хильгардита. Показано снижение сигнала второй гармоники с ростом *x* во всех исследованных рядах. Для уточнения деталей структуры были выращены монокристаллы исходных $Pb_2B_5O_9Cl$ и $Sr_2B_5O_9Cl$, на которых решены их структуры. Методом Ритвельда в $Pb_{2-x}Sr_xB_5O_9Cl$ (x=1, 1.5, 1.75) показано статистическое распределение катионов по двум позициям металла в структуре хильгардита. Это может свидетельствовать о решающем влиянии на величину НЛОВ кристалла неподеленной электронной пары Pb(II).

Исходя из этой посылки, провели направленный синтез новой хильгардитной фазы $Sn_2B_5O_9Hal$ и твердых растворов $Pb_{2-x}Sn_xB_5O_9Hal$. Новые фазы генерировали сигнал второй гармоники, но заметно меньшей интенсивности по сравнению со свинцовым.

Провели поиск боратгалогенидов Bi(III), боратов Bi-Pb путем установления фазовых соотношений в соответствующих тройных системах. Найдена новая фаза Bi_4BO_7Hal. Отсутствие сигнала ГВГ свидетельствует о возможной центросимметричности структуры этого соединения. Предложена модель строения этого соединения.

На основе $Pb_2B_5O_9Br$ как фазы, генерирующей сигнал ВГ наибольшей интенсивности, были получены и охарактеризованы методами ГВГ, ДТА и ИК-спектроскопии стекла из шихты разного состава. Показано, что в процессе кристаллизации стекол формируется хильгардитная фаза. Величина сигнала ГВГ коррелирует с микроструктурой образцов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности НЛО стеклокомпозитов на базе $Pb_2B_5O_9Br$ для практических приложений.

Публикации выпускника:

1. Egorova B.V., Olenev A.V., Berdonosov P.S., Kuznetsov A.N., Stefanovich S.Yu., Dolgikh V.A., Mahenthirarajah T., Lightfoot P. *Lead-strontium borate halides with hilgardite-type structure and their SHG properties* // **J Solid State Chemistry**, 2008, Vol.181, p.1891-1898.
2. Politova E.D., Egorova B.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Stefanovich S.Yu., Segalla A.G., Zeng J. *Phase transitions, piezo- and ferroelectric properties of $BiScO_3$-$PbTiO_3$ solid solutions* // **Ferroelectrics**, 2011, in press.
3. Егорова Б.В., Долгих В.А., Бердоносов П.С., Стефанович С.Ю., Гаршев А.В. *Получение нелинейно-оптических стеклокомпозитов на основе $Pb_2B_5O_9Br$* // **Неорганические материалы,** 2011, т.47, №7, с.1-5.
4. Политова Е.Д., Егорова Б.В., Калева Г.М., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., Сегалла А.Г., Зенг Я. (Zeng J.) *Фазовые переходы, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамических твердых растворов на основе $BiScO_3$-$PbTiO_3$* // **Известия РАН, серия физическая**, 2011, принята к печати.
5. Егорова Б.В., Бердоносов П.С, Долгих В.А. *Новый пентаборатгалогенид Sn(II) со структурой хильгардита //* **Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования»**, 2011, с.250.
6. Егорова Б.В., Бердоносов П.С, Долгих В.А. *Новый хильгардитоподобный пентаборатхлорид Sn(II)* // **X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, с.15.
7. Политова Е.Д., Егорова Б.В., Калева Г.М., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю., Сегалла А.Г. *Фазовые переходы и диэлектрические свойства твердых растворов на основе $BiScO_3$-$PbTiO_3$* // **13-й международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»**, 2010, с.81-83.

8. Politova E.D., Egorova B.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Stefanovich S.Yu., Segalla A.G., Zeng J. *Phase transitions, piezo- and ferroelectric ptoperties of $BiScO_3$-$PbTiO_3$ solid solutions* // **10-th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics**, 2010, p.81.
9. Егорова Б.В. *Синтез, поиск и диагностика сложных боратгалогенидов Pb, Bi* // **Международня конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** 2010.
10. Егорова Б.В. *Пентаборатгалогениды свинца: уникальность нелинейно-оптических характеристик, перспектива создания стеклокомпозитов* // **XIX Менделеевская конференция молодых ученых**, 2009, с.67.
11. Егорова Б.В. *Пентаборат галогениды свинца как потенциальные конверторы лазерного излучения* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** 2009.
12. Егорова Б.В. *Соединения со структурой хильгардита как перспективные нелинейно-оптические материалы* // **VIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2008, с.13.
13. Егорова Б.В. *Соединения со структурой хильгардита как перспективные нелинейно-оптические материалы* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2008, с.324.
14. Егорова Б.В. *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой*. **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, апрель 2007, Материалы конференции, с. 31
15. Егорова Б.В. *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** 2007.
16. Егорова Б.В. *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ***,* 2007, с.19.
17. Егорова Б.В. *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2006, с.67.
18. Егорова Б.В. *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»,** 2006, с.418.