

Научно- исследовательская работа студентов в 6 семестре

Тезисы докладов
на студенческой научной
конференции

ФНМ МГУ
(The greatest and the best!!!)
Москва
2013

Mag = 1.00 K X

10µm

ENT = 2.00 kV
WD = 10 mm

Signal A = SE2
Photo No. = 4700

Date : 8 Jan 2013
Time : 14:36:43

**Научно-исследовательская работа студентов в 6 семестре.
Тезисы докладов на студенческой научной конференции**

ФНМ МГУ, Москва, 28 июня 2013 года

Тезисы предоставлены студентами 3-го курса ФНМ МГУ (ФНМ-2010).

Тексты тезисов согласованы с научными руководителями студентов 3-го курса ФНМ МГУ (ФНМ 2010).

Настоящий сборник тезисов содержит 2 части:

1 часть – тезисы докладов,

2 часть – фоторепортаж о конференции.

Сборник подготовила Сафронова Т.В., к.т.н., с.н.с., куратор 3-го курса ФНМ (ФНМ-2010)

На обложке микрофотография образца порошка ватерита (CaCO_3), который был синтезирован студенткой 1-го курса ФНМ МГУ Курбатовой С.А. (научный руководитель Сафронова Т.В.) из ацетата кальция и карбоната аммония. Микрофотография сделана в.н.с., д.х.н. Кнотько А.В. на электронном микроскопе LEO SUPRA (Carl Zeiss, Германия).

Июнь-сентябрь 2013 г.
МГУ, Ленинские горы, д.1.
Москва, Российская Федерация

Введение

Научные конференции студентов на факультете наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (ФНМ МГУ) – являются многолетней традицией. В соответствии с учебным планом (специальность 020300 - «Химия, физика и механика материалов») студенты с первого курса выполняют исследовательскую работу в действующих научных группах. Необходимым качеством для ученого является умение кратко изложить суть своей работы, умение обосновать целесообразность исследования и ярко и убедительно представить полученные данные.

Всем известно, что без знания иностранных языков в современном мире трудно обойтись. Наука – особенно яркий пример: ни для кого сегодня не секрет, что репутация исследователя во многом создают публикации не только в отечественных, но в международных журналах, а также выступления на различных научных, в том числе зарубежных конференциях. Для того, чтобы быть в курсе всех новых и известных научных достижений зарубежных коллег в своей и родственных областях специалист должен иметь возможность понимать изложенное (чаще всего на английском языке) в научных публикациях.

В связи с объективно протекающими в настоящее время в мире процессами глобализации университет уделяет обучению студентов иностранным языкам все больше внимания: вводятся различные курсы как в бакалавриате, так и в магистратуре; в ближайших планах – преподавание ряда предметов и проведение экзаменов на иностранных языках. На ФНМ эта тенденция нашла отражение в учебных планах. После завершения изучения базового курса английского языка уже долгое время студенты затем в течение года изучают основы научного перевода, а в конце третьего курса сдают итоговый экзамен по обоим предметам в форме научной конференции.

Настоящий сборник содержит тезисы докладов летней научной студенческой конференции студентов 3-го курса ФНМ (год поступления - 2010), которая состоялась 28 июня 2013 года непосредственно в научной сессии приняли участие 17 студентов группы ФНМ-2010. Настоящий сборник тезисов – своеобразный отчет студентов группы ФНМ-2010 о научно-исследовательской работе, выполненной в 6-м семестре.

О результатах своей научно-исследовательской работы студенты сообщили в докладах на английском языке. Тезисы в сборнике представлены как на английском, так и на русском языках. Комиссия оценивала как научную составляющую доклада, так и степень владения английским языком, умение студентов изложить свои мысли на не родном для них языке, являющимся в настоящее время языком международного научного общения.

В состав комиссии, которая заслушивала доклады студентов 3 курса в 6-м семестре, входили:

1. Сафронова Татьяна Викторовна, к.т.н., доц., с.н.с., куратор 3-го курса ФНМ с 2012 г., МГУ имени М.В.Ломоносова
2. Баранчиков Александр Евгеньевич, к.х.н., н.с., ИОНХ имени Н.С. Курнакова
3. Брылев Олег Александрович, к.х.н., доц. МГУ имени М.В.Ломоносова
4. Иткис Даниил Михайлович, к.х.н., н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова
5. Пашевская Марина Вадимовна, преподаватель английского языка, МГУ имени М.В.Ломоносова
6. Сухачева Елена Николаевна, преподаватель английского языка, МГУ имени М.В.Ломоносова
7. Чаркин Дмитрий Олегович, к.х.н., доц., МГУ имени М.В.Ломоносова
8. Шляхтин Олег Александрович, к.х.н., в.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова

Комиссия оценивала работу студентов и их доклады по следующим критериям: владение английским языком, оформление доклада и тезисов; содержательность доклада и тезисов; краткость и информативность ответов на вопросы.

Комиссия, заслушавшая доклады студентов, признала актуальность представленных исследований.

По результатам конференции студенты должны были получить оценку по английскому языку и зачет по предмету, название которого в ведомости и зачетной книжке студентов записана как «Практические работы по специальности». Прослушав доклады, комиссия не сочла возможным оценить положительно знания по английскому пятерых студентов. Зачет по специальности не получили два студента.

Результаты оказались вполне предсказуемы и были напрямую связаны с низкой мотивированностью студентов в освоении английского языка, которая проявилась в невысокой посещаемости занятий, а также и недостаточно высоким качеством работы на семинарах. Можно предположить, что еще не до конца изжиты заблуждения о том, что любой предмет можно быстро выучить за короткое время перед экзаменом. Возможно, кто-то когда-то и достигал успеха с таким подходом в каком-то предмете. Но изучение иностранного языка, как и изучение любого другого предмета учебного плана ФНМ МГУ, требует систематических усилий.

Призвание средней школы – учить, высшей – помочь научиться приобретать знания самостоятельно. Задача университета – подготовить специалиста, способного к самостоятельному решению научных и организационных проблем. И ответственность за качественное выполнение этой задачи несут в равной степени и студент, и преподаватель. Хорошо известно, что если у студента отсутствует мотивация, то даже самый опытный преподаватель не в состоянии передать ему знания хотя бы и в рамках учебного плана.

Выражая обеспокоенность руководства факультета результатами, достигнутыми студентами 3-го курса практически по всем предметам в 2012-2013 учебном году, хотелось бы пожелать студентам этого курса проявить большее усердие как в изучении иностранных языков, так и в изучении других учебных дисциплин. Даже если, как многие, вы не приемлете агрессивного поведения в мире ряда англоговорящих и англопишущих стран, все равно в настоящее время этот язык необходим для обмена опытом в науке.

И все же на грустной ноте заканчивать не хочется. Обучение языку, научному стилю, правилам написания научных работ продолжится на старших курсах. Возможность повысить свой уровень научного английского языка есть у всех. Мы надеемся, что студенты курса смогут в установленное ликвидировать образовавшиеся задолженности и продолжат обучение на ФНМ МГУ (which is the greatest and the best!!!) Желаем всем начинающим ученым (студентам ФНМ МГУ) удачи в научной деятельности и в изучении иностранных языков!

Чаркин Д.О.
Преподаватель предмета
«Основы научного перевода» на ФНМ МГУ,
к.х.н., доц.
Химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова

Сафронова Т.В.
Куратор 3 курса ФНМ МГУ,
к.т.н., доц., с.н.с.
Химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова



Чаркин Дмитрий Олегович, к.х.н., доц., МГУ имени М.В.Ломоносова



Пашевская Марина Вадимовна, преподаватель английского языка, МГУ имени М.В.Ломоносова



Сухачева Елена Николаевна, преподаватель английского языка, МГУ имени М.В.Ломоносова



Иткис Данила Михайлович, к.х.н., н.с. МГУ имени М.В.Ломоносова



Шляхтин Олег Александрович, к.х.н., в.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова



Баранчиков Александр Евгеньевич, к.х.н., с.н.с., ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН



Брылев Олег Александрович, к.х.н., доц. МГУ имени М.В.Ломоносова



Сафронова Татьяна Викторовна, к.т.н., с.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова, куратор курса



Department of Materials Science MSU
Inorganic materials laboratory of Chemistry Department

**Control of the anodic alumina barrier layer
opening process by wet chemical etching**

Berekchiyan Mikhail Vartanovich

Scientific advisor:
3rd year PhD student Petukhov D.I.

Moscow, 2013

Control of the anodic alumina barrier layer opening process by wet chemical etching

Berekchiyan M.V.

Scientific advisor: 3rd year PhD student Petukhov D.I.

Due to unique properties, such as low pore tortuosity, narrow pore size distribution and ability to control the structural parameters by varying anodization conditions, anodic alumina membranes became a widely used material for nanostructures preparation, sensors creation and as a membrane for separation. Anodic oxide consists of two layers – porous and barrier – is formed during anodization. For utilization of anodic alumina films as flow-through membranes, we have to remove barrier oxide layer, which closes pores from one side. It is common knowledge that its thickness depends on anodization voltage, so from the one hand it is important to remove it completely, but from the other hand not to damage porous structure.

The aim of this work was to study pore diameter and gas permeance dependence on etching time for membranes prepared at different voltages. Because of it we had to synthesize membranes at different voltages, remove barrier oxide layer and study their structure and gas permeance.

All membranes were synthesized in two stages: anodization of aluminum at voltage in range from 20 to 160V in 0.3M oxalic acid solution at temperature 0°C and removing of the metal substrate in bromine solution in methanol. Then we removed barrier layer in cell with two chambers. One of them was filled with 0.2M KCl solution and the other with 5 wt% phosphoric acid solution. Membrane separated these chambers and barrier layer was turned to acid to be dissolved in it. An electrode was in each chamber, thus we recorded current dependence on etching time.

The dependence of pore diameter on etching time was studied for membranes prepared at 120V. Membranes structure was characterized by scanning electron microscopy. Gas permeance was studied for individual gases: He, N₂, Ar.

The current dependence on etching time is reflected the pores opening process and growth their diameter. This dependence has three stages. At the first stage pores are closed and the current is practically zero. A characteristic jump appears at the moment of the first pore opening. This jump continues during opening of other pores. At the last stage, when the jump is over all pores are opened and the constant current corresponded to increasing of pore diameter during etching. As a result we established that pore diameter dependence on etching time is linear after pore opening point:

$$d = a + b \cdot t, \text{ where } a = -84 \pm 5 \text{ nm}, b = 58 \pm 2 \frac{\text{nm}}{\text{h}}, \text{ for } t > 2,3 \text{ h.}$$

We also obtained gas permeance dependence on etching time. As we expected, it is proportional to the cube of the time, which agrees with Knudsen diffusion mechanism:

$$F = a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot t^3, \text{ where } a = 304 \pm 68 \frac{\text{m}}{\text{atm} \cdot \text{h}^2}, b = -227 \pm 35 \frac{\text{m}}{\text{atm} \cdot \text{h}^3}, c = 42 \pm 4 \frac{\text{m}}{\text{atm} \cdot \text{h}^4}, \text{ for } t > 2,3 \text{ h.}$$

Moreover, as the start of jump corresponds to starting of pore opening, we obtained the dependence of time required to opening of pores vs. anodization voltage. We fitted this dependence by linear function. It is interesting, that etching rate is different for “mild” and “hard” anodization mechanisms: $t = a \cdot U$, where $a = 1,0 \pm 0,1 \text{ min/V}$, etching rate is $1,4 \pm 0,2 \text{ nm/min}$ (“mild” anodization) and $a = 1,2 \pm 0,1 \text{ min/V}$, etching rate is $1,2 \pm 0,2 \text{ nm/min}$ (“hard” anodization). It may be associated with different thickness of our membranes.

So we studied one of the most perspective methods of barrier oxide layer removal – wet chemical etching. We established etching time dependence on anodization voltage. We also obtained pore diameter and gas permeance dependences on etching time.

Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия

Берекчиян М.В.

Руководитель: асп. 3 г/о ФНМ Петухов Д.И.

Благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкая извилистость пор, узкое распределение пор по размеру, возможность контролировать параметры структуры в зависимости от условий анодирования, мембраны анодного оксида алюминия нашли широкое применение: от использования их для газоразделения и фильтрации до использования в качестве основы сенсоров и конденсаторов. В процессе окисления образуется оксидная пленка, состоящая из двух слоев (пористого и барьерного), поэтому для создания проницаемой мембраны необходимо удалять барьерный слой, закрывающий поры с одной стороны. Как известно, его толщина зависит от напряжения, при котором проводили анодирование. При растворении барьерного слоя, с одной стороны, важно полностью его удалить, а с другой стороны – не допустить излишнего травления стенок пор оксидной пленки. Поэтому важно знать время, необходимое и достаточное для полного удаления барьерного слоя.

В связи с этим целью данной работы было изучение зависимости продолжительности травления барьерного слоя от напряжения анодирования и влияния времени растворения на диаметр пор и, как следствие, на газопроницаемость мембран.

В рамках данной работы мембраны синтезировали окислением металлического алюминия по методике одностадийного анодирования: в 0,3М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при температуре 1–2°C. Для получения зависимости синтезировали серию мембран при напряжениях 20 – 160В с шагом 20В. Окисление при напряжениях выше 80В проводили, увеличивая разность потенциалов со скоростью 0,5В/с во избежание диэлектрического пробоя оксидной плёнки. После анодирования проводили удаление металлической подложки в растворе Br_2 в CH_3OH . Контролируемое травление барьерного слоя проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке, в которой анод и катод разделены мембраной, при этом барьерный слой обращен к раствору 15 масс. % H_3PO_4 . Зависимость диаметра пор от продолжительности травления изучили на примере мембран, синтезированных при 120В. Структуру мембран охарактеризовали методом растровой электронной микроскопии. Газопроницаемость образцов измерена по индивидуальным газам: He , N_2 и Ar .

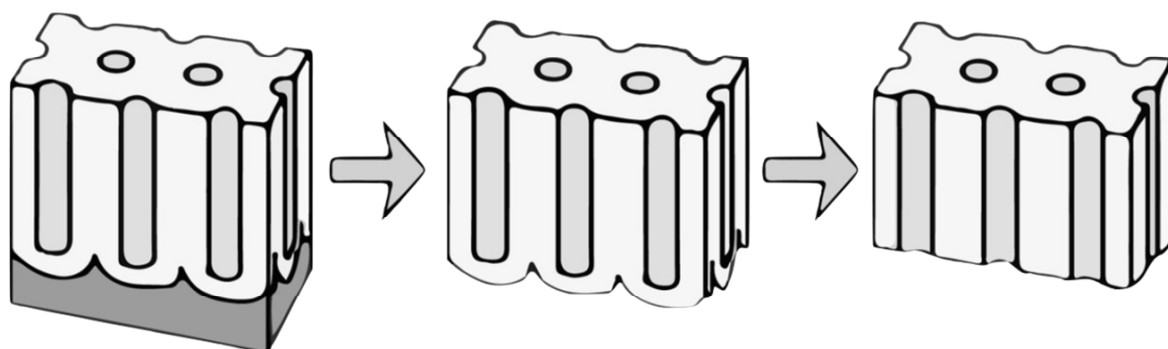
Установили, что продолжительность растворения барьерного слоя линейно зависит от напряжения, при котором проводили анодирование: $t = a \cdot U$, где $a = 1,0 \pm 0,1$ мин/В, скорость травления $1,4 \pm 0,2$ нм/мин («мягкое» окисление) и $a = 1,2 \pm 0,1$ мин/В, скорость травления $1,2 \pm 0,2$ нм/мин («жесткое» окисление). Различие коэффициентов пропорциональности может быть связано с различным содержанием примесей в полученном оксиде. Определили, что после открытия пор их диаметр, на нижней стороне пленки, линейно зависит от продолжительности растворения барьерного слоя:

$$d = a + b \cdot t, \text{ где } a = -84 \pm 5 \text{ нм}, b = 58 \pm 2 \frac{\text{нм}}{\text{ч}}, \text{ при } t > 2,3 \text{ ч (для мембран, полученных при 120В)}.$$

Газопроницаемость мембран аппроксимировали функцией:

$$F = a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot t^3, \text{ где } a = 304 \pm 68 \frac{\text{М}}{\text{атм} \cdot \text{ч}^2}, b = -227 \pm 35 \frac{\text{М}}{\text{атм} \cdot \text{ч}^3}, c = 42 \pm 4 \frac{\text{М}}{\text{атм} \cdot \text{ч}^4}, \text{ при } t > 2,3 \text{ ч}.$$

Таким образом, в рамках данной работы исследован метод контролируемого удаления барьерного слоя. Установлена зависимость продолжительности травления барьерного слоя от напряжения анодирования. Показано, что длительность растворения зависит от условий синтеза мембран. А также установлены зависимость диаметра пор и газопроницаемости мембраны от продолжительности травления барьерного слоя.



Публикации студента:

1. Берекчиян М.В. Влияние ионов щелочных металлов на каталитические свойства системы Au/TiO_2 //Тезисы докладов на XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» в 2011 году, с. 16, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf
2. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» в 2012 году, с. 18, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
3. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на XXII Менделеевском конкурсе студентов-химиков в 2012 году, с. 45, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
4. Берекчиян М.В. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2012» в 2012 году, с. 147, http://mendeleev-spbu.org/Mendeleev2012_neorganicheskaya_himiya.pdf
5. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Контролируемое удаление барьерного слоя плёнок анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на XII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики» в 2012 году, Сборник тезисов, с. 6
6. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2012 году, с. 3, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
7. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2012 году, с. 7, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
8. Берекчиян М.В., Петухов Д.И., Никитин Н.В. Квантовомеханическое описание упорядочения структуры мембран анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» в 2013 году, с. 15, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
9. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2013 году, с. 6 – 8, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html



Lomonosov Moscow State University
High school of Material Science

**«New materials based on multiferroic
thin-film with LuFe_2O_4 structure. »**

Burunova Natalia

New materials based on multiferroic thin-film with LuFe_2O_4 structure.

Burunova Natalia

Supervisor: Ph.D., Lead Engineer, Kamenev AA

The progress in the development of new high-tech devices, sensor technologies, low-power devices made over the last decade, is based on the development and application of new materials, including materials with several functional properties combined. Materials capable of converting a magnetic field into an electric signal, are the point of major interest. The miniaturization of electronic devices is one of the main tendencies in the modern engineering and a lot attention is paid to the integration of multifunctional materials in thin films form. This development direction is especially important for magneto-electric materials that combine both magnetic and ferroelectric ordering that interact with each other (magnetoelectric (ME) effect). LuFe_2O_4 combines magnetic and electric ordering (ferroelectric ($T_c = 350$ K) ferrimagnetic ($T_c = 240$ K)), and therefore is a multiferroic. Hence, such compounds may find a wide range of applications in microwave, sensory and spintronic devices and data storage media.

LuFe_2O_4 exhibit oxygen nonstoichiometry and in a bulk phase is thermodynamically stable only in a narrow range of low oxygen partial pressures, but due to the effect epitaxial stabilization may be prepared in the form of thin films, that are more stable in a wider $P(\text{O}_2)$ - T range. The main goal of this work is to select the optimal synthesis conditions: the substrate material, the temperature of the annealing, the type of the heterogeneous mixture to achieve the required values of oxygen partial pressure. Additional objective is synthesis of thin-film samples including samples with replacement of Fe to Mn and further study of their physical and chemical properties.

The main method chosen to achieve this goal, was the metall-organic chemical vapor deposition (MOCVD) method. The synthesis was carried out in two stages: at the first one thin film deposition was conducted at a temperature of 600°C with Fe: Lu ratio of 2:1. In the second stage, the films were annealed under conditions of LuFe_2O_4 thermodynamic stability: 800 - 900°C , $P(\text{O}_2) = 10^{-12}$ - 10^{-14} bar. The oxygen pressure during annealing was adjusted by a heterogeneous mixture of Fe/FeO, heated up to a 900°C . The phase composition was monitored by X-ray diffraction, the atomic composition – by local X-ray spectral microanalysis. Surface morphology of the films was defined using scanning electron microscopy. The magnetic properties of the epitaxial samples of LuFe_2O_4

(Fig. 1) were measured, being in qualitative accordance with published data on the properties of multiferroic.

Due to the effect of epitaxial stabilization, we've managed to obtain thin films of LuFe_2O_4 on a ZrO_2 (Y_2O_3) (111) substrate, that have been confirmed by X-ray phase analysis. It has also been found out that crystallization of amorphous occurs at temperatures above 800°C .

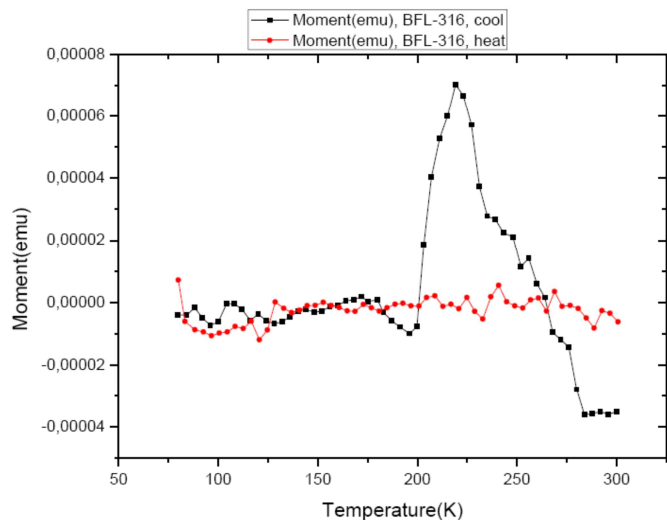


Fig. 1 Temperature dependence of the magnetic moment of the film

Новые материалы на основе тонкопленочных мультиферроиков со структурой LuFe_2O_4 .

Бурунова Н.А.

Руководитель: к.х.н., ведущий инженер Каменев А.А.

Успехи, достигнутые в последнее десятилетие в развитии новых высокотехнологических устройств современной электроники, сенсорики, энергосберегающих устройств и многого другого, базируются на разработке и применении новых материалов, в том числе сочетающих в себе несколько функциональных свойств. Первостепенная роль отводится материалам, способным преобразовывать магнитное поле в электрический сигнал. Миниатюризация электронных устройств является одной из главных тенденций современной электронной инженерии, в связи с чем особое внимание уделяется получению многофункциональных материалов в форме тонких пленок. Это направление разработок особенно актуально применительно к магнитоэлектрическим материалам, сочетающим в себе одновременно два типа упорядочения – магнитное и сегнетоэлектрическое, между которыми существует эффект взаимовлияния (магнитоэлектрический (МЭ) эффект). Феррит лютеция LuFe_2O_4 совмещает в себе магнитное и электронное упорядочение (сегнетоэлектрик, ($T_c=350$ К) ферромагнетик ($T_c=240$ К)), и является мультиферроиком. Благодаря этому данные соединения могут найти широкое применение в СВЧ, сенсорной технике и спинтронных устройствах хранения информации.

Соединения LuFe_2O_4 обладают заметной кислородной нестехиометрией, и термодинамически устойчивы лишь в узкой области низких парциальных давлений кислорода. Эти соединения объемной фазе устойчивы в узком интервале температур и давлений кислорода, но, благодаря эффекту эпитаксиальной стабилизации, могут быть получены в виде тонких пленок, стабильных в значительно более широком PO_2 -Т интервале. Цель данной работы состоит в подборе оптимальных условий синтеза: выбор материала подложки, параметров нанесения пленок, температуры отжига пленок, выбор гетерогенной смеси для достижения нужных значений парциального давления кислорода. Кроме того, стоит задача синтеза тонкопленочных образцов включая образцы с замещением части железа на марганец и дальнейшее изучение их физико-химических свойств.

Для достижения указанной цели в качестве основного метода синтеза образцов был выбран метод химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). Синтез проводился в два этапа: на первом этапе происходило осаждение тонких пленок системы Fe-Lu-O с соотношением Fe:Lu = 2:1 при температуре 600°C . В ходе второго этапа, полученные пленки отжигали в условиях термодинамической стабильности LuFe_2O_4 : температура $800-900^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2) = 10^{-12}-10^{-14}$ атм. Давление кислорода при

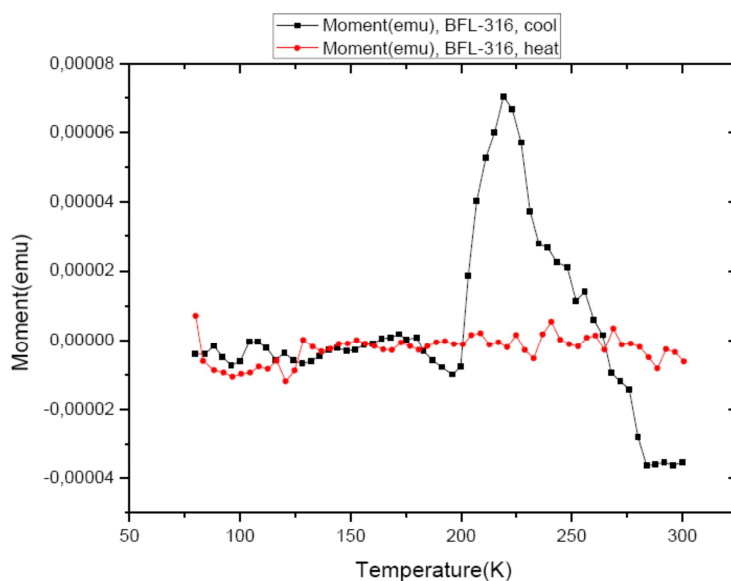


рис. 1 Температурная зависимость магнитного момента пленки

отжиге задавали, используя гетерогенную смесь Fe/FeO, нагретую до определенной (900°C) температуры. Фазовый состав контролировали методом рентгеновской дифракции, элементный состав — методом рентгено-локального спектрального микроанализа. С помощью электронной сканирующей микроскопии определена морфология поверхности пленок. Были измерены магнитные свойства полученных эпитаксиальных образцов LuFe₂O₄ (рис. 1), находящиеся в качественном согласии с литературными сведениями о свойствах этого мультиферроика.

Благодаря эффекту эпитаксиальной стабилизации, удалось получить тонкие пленки состава LuFe₂O₄ на подложке ZrO₂(Y₂O₃) (111), что было установлено методом рентгено-фазового анализа. Так же было установлено, что кристаллизация аморфных пленок происходит при температурах выше 800°C.

Публикации студентки:

1. Бурунова Н.А. *Роль лимонной кислоты в пиролизе аэрозолей*// **Материалы VIII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, г. Москва, 11 — 15 апреля 2011 года
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf
2. Бурунова Н.А. *Новые материалы на основе перовскитных кобальтатов(III,IV) P3Э, Y и кальция с переходом металл-диэлектрик*// **Материалы XIX международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, г. Москва, 9 — 13 апреля 2012 года
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
3. Бурунова Н.А. *Новые материалы на основе перовскитных кобальтатов(III,IV) P3Э, Y и кальция с переходом металл-диэлектрик* // **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Звенигород, Россия, 2012, 9-11 ноября, с. 9
4. Бурунова Н.А. *Синтез и исследование тонкопленочных мультиферроиков на основе LuFe₂O₄* // **Материалы XX международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, г. Москва 8 — 13 апреля 2013 года
http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html



**Spatially modulated magnetic structure of $BiFeO_3$
and $BiFe_{0.99}Sn_{0.01}O_3$: Mössbauer study on ^{57}Fe and
 ^{119}Sn nuclei**

Vorobyev A.A

Spatially modulated magnetic structure of BiFeO₃ and BiFe_{0.99}Sn_{0.01}O₃: Mössbauer study of ⁵⁷Fe & ¹¹⁹Sn nucleus

Vorobyev A.A.

Supervisor: Ph.D., Ass. Prof. Sobolev A.V.

In this work results of the Mössbauer study of the local structure and magnetic hyperfine interactions on ⁵⁷Fe (main component) and ¹¹⁹Sn (probes) nuclei within the structure of ferrite BiFeO₃, at the same time having the electric and magnetic ordering (multiferroic) are performed. It was shown that Fe³⁺ cations occupy equivalent positions in a distorted octahedral oxygen environment in the structure of ferrite. The magnitude and sign of components of the EFG tensor on ⁵⁷Fe nuclei ($V_{zz} > 0$) can be explained only by the joint account of the monopole and dipole lattice contributions (to the value of polarizability of O²⁻ anions, $\alpha_{O^{2-}} = 0.8 \text{ \AA}^3$), as well as an electronic contribution to the EFG due to the overlap of $(ns, np, 3d)_{Fe}$, and $(2s, 2p)_O$ atomic orbitals of iron and oxygen. At $T < T_N$ in ⁵⁷Fe Mössbauer spectra reveals inhomogeneous magnetic hyperfine structure due to the anisotropy of quadrupole splitting component of the Zeeman sextet (ϵ) and magnetic hyperfine field (H_{Fe}). Model fitting of the spectra assuming cycloidal magnetic structure BiFeO₃ is able to determine the parameters of anharmonicity (m) of spin-modulated structure, which shows a sharp temperature dependence ($m = 0.7$, $T = 10 \text{ K}$ and $m = 0.3$, $T = 300 \text{ K}$). Based on the obtained data we assessed the value of the constant of magnetocrystalline anisotropy ($K_u \approx 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}^3$). It was shown that hyperfine field H_{Fe} characterizes by a high degree of anisotropy ($H_{II} \approx 503 \text{ kOe}$ and $H_{\perp} \approx 492 \text{ kOe}$ at 300 K) associated with the local trigonal symmetry of iron cations. It was also found that the magnetic order in Fe³⁺ cations sublattice induces an additional contribution to V_{zz} on ⁵⁷Fe nuclei, thus demonstrating the close relationship between the lattice and spin subsystems in this ferrite. ¹¹⁹Sn probe atoms Mössbauer spectra of BiFe_{0.99}Sn_{0.01}O₃ ($T < T_N$) are presented by the only Zeeman sextet ($\delta = 0.27 \text{ mm/s}$, $\epsilon \approx 0 \text{ mm/s}$, $H_{Sn} = 190 \text{ kOe}$, $T = 300 \text{ K}$), indicating homogeneity of the magnetic environment of tin atoms. This result may indicate a lack of a ferrite incommensurate spin density wave (IC SDW), previously suggested as an explanation for the unusual behavior of the magnetoelectric BiFeO₃. In this work, the various mechanisms of inducing of magnetic fields H_{Sn} on ¹¹⁹Sn nuclei were considered. The results were analyzed in comparison with the literature data for orthoferrites of rare-earth elements RFeO₃: ¹¹⁹Sn.

Пространственно-модулированная магнитная структура ферритов BiFeO₃ и BiFe_{0.99}Sn_{0.01}O₃: мессбауэровское исследование на ядрах ⁵⁷Fe и ¹¹⁹Sn

Воробьев А.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Соболев А.В.

Представлены результаты мессбауэровского исследования локальной структуры и магнитных сверхтонких взаимодействий на ядрах атомов ⁵⁷Fe (основной компонент) и ¹¹⁹Sn (зонды) в структуре феррита BiFeO₃, одновременно обладающего электрическим и магнитным упорядочениями (мультиферроик). Показано, что катионы Fe³⁺ занимают в структуре феррита эквивалентные позиции в искаженном октаэдрическом кислородном окружении. Величина и знак компоненты тензора ГЭП на ядрах ⁵⁷Fe ($V_{zz} > 0$) могут быть объяснены только при совместном учете монопольного и дипольного решеточных вкладов (со значением поляризуемости анионов O²⁻ $\alpha_O = 0.8 \text{ \AA}^3$), а также электронного вклада, связанного с перекрыванием $(ns, np, 3d)_{Fe}$ и $(2s, 2p)_O$ атомных орбиталей железа и

кислорода. При $T < T_N$ в спектрах ^{57}Fe появляется неоднородная магнитная сверхтонкая структура, обусловленная анизотропией коррелирующих друг с другом квадрупольного смещения компонент зеемановского секстета (ε) и магнитного сверхтонкого поля (H_{Fe}). Модельная расшифровка спектров в предположении циклоидной магнитной структуры BiFeO_3 позволила определить параметры ангармоничности (m) спин-модулированной структуры, которые проявляют резкую температурную зависимость ($m = 0.7$, $T = 10$ К и $m = 0.3$, $T = 300$ К). На основании полученных нами данных проведена оценка значения константы магнитокристаллической анизотропии ($K_u \approx 1.8 \cdot 10^{-6}$ ЭрГ/см³). Показано, что поле H_{Fe} характеризуется высокой степенью анизотропии ($H_{\parallel} \approx 503$ кЭ и $H_{\perp} \approx 492$ кЭ, при 300 К), связанной с локальной тригональной симметрией катионов железа. Установлено также, что магнитный порядок в подрешетке катионов Fe^{3+} индуцирует дополнительный вклад в V_{ZZ} на ядрах ^{57}Fe , демонстрируя тем самым тесную взаимосвязь между решеточной и спиновой подсистемами в рассматриваемом феррите.

Мессбауэровские спектры зондовых атомов ^{119}Sn в структуре $\text{BiFe}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_3$ ($T < T_N$) представляют собой единственную зеемановскую структуру ($\delta = 0.27$ мм/с, $\varepsilon \approx 0$ мм/с, $H_{\text{Sn}} = 190$ кЭ, $T = 300$ К), что указывает на однородность магнитного окружения атомов олова. Полученный результат может свидетельствовать об отсутствии в феррите волн несоразмерной спиновой плотности (IC SDW), ранее предполагавшихся в качестве объяснения необычного магнитоэлектрического поведения BiFeO_3 . В настоящей работе рассмотрены различные механизмы индуцирования на ядрах ^{119}Sn магнитных полей H_{Sn} . Полученные результаты анализируются в сопоставлении с литературными данными для ортоферритов $R\text{FeO}_3$: ^{119}Sn редкоземельных элементов (R).

Публикации студента:

1. Воробьев А.А., Соболев А.В., *Исследование локальной магнитной структуры BiFeO_3 методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn* // **Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2012 году**, с. 5, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Воробьев А.А., Соболев А.В. *Исследование особенностей синтеза и локальной магнитной структуры методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn BiFeO_3* // **Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2012 году**, с. 9, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
3. Воробьев А.А., Соболев А.В. *Исследование особенностей синтеза и локальной магнитной структуры методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe феррита висмута BiFeO_3* // **Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2013 году**, с. 6 – 11, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html



Phase formation of W-hexaferrites in SrO-NiO-CoO-Fe₂O₃ system

D.V. Gorbunov
Materials Science Department
M. V. Lomonosov Moscow State University

Advisor: Dr. O.A. Shlyakhtin



Moscow 2013.

Phase formation of W-hexaferrites in SrO-NiO-CoO-Fe₂O₃ system.

Gorbunov D.V.

Advisor: Dr. Shlyakhtin O.A.

Since their discovery the hexagonal ferrites has been attracted a considerable interest of scientists and engineers due to a number of possible applications. These materials are used as permanent magnets, in stealth technologies, as components for mobile and wireless communications, as magnetic recording and storage materials.

(Ba, Sr)Me₂Fe₁₆O₂₇ (Me²⁺ = Mn, Co, Ni, Mg, Cu, Zn, Fe), belong to the W-type of hexaferrites.. Their magnetic characteristics for different Me can be very different. For example, BaZn₂Fe₁₆O₂₇ at room temperature demonstrates the magnetization value 79 G sm³/g, that is 15 % higher than the corresponding value for strontium M-type hexaferrite. It is known, however, that the phase formation of W-hexaferrites is rather complicated because of the kinetic obstacles. The phase formation of two hexaferrites, SrNi₂Fe₁₆O₂₇ and SrCo₂Fe₁₆O₂₇, is investigated in this study.

A comparison of cryogel, freeze drying synthesis and solid state synthesis methods was performed during this study. During the cryogel synthesis a coprecipitated residue was freeze-dried and freeze-dried, along with frozen aqueous solutions during the freeze-drying synthesis. Thermal processing of as-obtained salt precursors was performed at temperatures 1100-1300 C in air at heating rate 10 C/min.

The influence of phase composition, annealing temperature and heating rate on the Curie temperatures of obtained materials was investigated. According to XRD analysis data, the formation of W-phase from the cryochemical precursor is observed at lower temperatures than from the solid state precursor (1200°C – cryochemical precursor, 1300°C – solid state precursor, for composition: SrNi₂Fe₁₆O₂₇).

Because of kinetic obstacles, the formation of W-phase from coprecipitated precursors wasn't observed at all. The results of magnetic analysis are often controversial to the XRD analysis data due to a number of poorly studied solid solutions in SrO-NiO-CoO-Fe₂O₃ system.

Фазообразование W-гексаферритов в системе SrO-NiO-CoO-Fe₂O₃.

Горбунов Д.В.

Руководитель: д.х.н. Шляхтин О.А.

С момента открытия гексагональные ферриты привлекают растущий интерес ученых и инженеров количеством возможных применений. Эти материалы используются в качестве постоянных магнитов, в технологиях стелс, в мобильной и беспроводной передачи данных, в качестве магнитозаписывающих материалов.

Соединения состава (Ba, Sr)Me₂Fe₁₆O₂₇ (Me²⁺ = Mn, Co, Ni, Mg, Cu, Zn, Fe), относятся к гексаферритам W-типа. Их магнитные характеристики для различных двухвалентных катионов могут значительно отличаться. Например, BaZn₂Fe₁₆O₂₇ при комнатной температуре имеет значение намагниченности насыщения, равное 79 Гс×см³/г, что на 15 % выше этого показателя для феррита бария M-типа. Однако, известно, что фазообразование W-гексаферритов кинетически затруднено. В данной работе изучалось фазообразование гексаферритов следующих составов: SrNi₂Fe₁₆O₂₇, SrCo₂Fe₁₆O₂₇.

Образцы синтезировались криохимическим, твердофазным и криогель методами. В качестве прекурсора использовался раствор, содержащий катионы в стехиометрическом

соотношении, который в ходе криогель синтеза подвергался заморозке и сублимационной сушке. Термальная обработка проводилась в температурном интервале 1100-1300 С на воздухе со скоростью нагрева 10 С/мин.

Было изучено влияние фазового состава, температуры отжига и скорости нагрева на температуру Кюри для данных составов. Исходя из данных рентгеновской дифракции для синтезированных образцов, формирование W-фазы из криохимического прекурсора наблюдается при более низких температурах, чем при использовании прекурсора, полученного твердофазным методом синтез (1200°C –криохимический прекурсор, 1300°C – прекурсор, полученный твердофазным методом синтеза).

Из-за кинетических затруднений формирование W-фазы из криогель прекурсора не наблюдалось. Результаты термомагнитного анализа для полученных продуктов являются более информативными, чем рентгенофазового анализа, что объясняется наличием большого количества изоструктурных и плохо изученных фаз в системе SrO-NiO-CoO-Fe₂O₃.

Публикации студента:

1. Горбунов Д.В. *Криохимический синтез гексаферритов W-типа в системе SrO-NiO-CoO-Fe₂O₃* // **Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 3 семестре**, 2011, С.7. http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Горбунов Д.В. *Процессы ферритообразования в системе SrO-NiO-CoO-Fe₂O₃*// **Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 4 семестре**, 2012, С.10. http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
3. Горбунов Д.В. *Особенности фазообразования W-гексаферритов в системе SrO-NiO-CoO-Fe₂O₃*// **Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 5 семестре**, 2012, С.13. http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html



Department of Material Science
Lomonosov Moscow State University

Plasticized polymeric materials as electrolytes for lithium-air batteries

Ezepov I.S.

*Scientific advisor:
3rd year PhD student Semenenko D.A.*

Plasticized polymeric materials as electrolytes for lithium-air batteries

Ezepov I.S.

Scientific advisor: 3rd year PhD student Semenenko D.A.

In our days total humanity consumption of energy is extremely high, and most of this energy is produced from non-reversible sources like oil, natural gas, coal, etc. Of course this situation is very dangerous for Earth ecosystem and one of the steps to prevent destruction processes is to start using reversible energy sources. But it's difficult to imagine while almost every car works on a gasoline engine, and there is a big problem with electro cars associated with technologies of energy storage. One of the most promising idea on this field is lithium-air battery technology. The lithium-air batteries attract a lot of attention worldwide as a promising power source for electric vehicle propulsion as it could provide extremely high specific energy in comparison with other developed battery systems. The main features of lithium-air system include metallic lithium as an anode, air cathode and electrolyte, which must protect anode from atmospheric water, oxygen and carbon dioxide.

The aim of this work was to produce plasticized polymer membranes with all required properties for lithium-air batteries. Objectives were to select the best polymer matrix for plasticization, to determine optimal quantitative ratios of polymer, plasticizer and lithium salt. To prove possibility of using produced membranes in real lithium-air cells series of electrochemical was carried out.

In this work few different types of polymers were considered. Such well-know polymers as PEO (polyethylene oxide) and PMMA (polymethyl methacrylate) were tested, but as predicted found to be too hydrophilic. Because of this the main focus was on the hydrophobic fluoropolymers and its copolymers due to their low crystallinity. Membranes were synthesized in three steps: on the first stage polymer and lithium salt (LiClO_4 or LiTFSI) were solved in fugacious solvent, after that plasticizer was added to the solution, and on the last stage mixture was dried under vacuum (60°C , 12 hours). On the last stage we obtained thin membranes, which were pressed (3 ton/cm^2 , 100°C).

Different plasticizers were studied, and we showed that adding little amounts of plasticizer (about 10 wt.%) lead to increasing in ionic conductivity. Also important electrolyte properties were studied such as Li^+ transport number and electrochemical stability window. In this work was shown that membranes are stable up to 5V against Li/Li^+ , but after few days in contact with atmosphere they became wetter and it makes them unusable for real lithium-air cell.

Technique of polymer membranes formation was optimized and as a result we obtained thin (with thickness about $100\mu\text{m}$) membranes with fine mechanical properties. The highest reached ionic conductivity value at room temperature was about 1 mS/cm , and the similar values we can find in commercial solid electrolytes. However, low hydrophobicity makes these materials unusable on this stage of development and this question needs further investigation.

Пластифицированные полимерные материалы как электролиты для литий-воздушных аккумуляторов

Езепов И.С.

Руководитель: асп. Семененко Д.А.

На пути к созданию технологии литий-воздушного перезаряжаемого аккумулятора, которая смогла бы обеспечить повсеместное использование электротранспорта, стоит ряд проблем, и одна из них – создание газоплотного электролита.

Целью этой работы стало получение полимерного пластифицированного материала пригодного для использования в литий-кислородном аккумуляторе. В качестве задачи работы можно выделить выбор наилучшего для данного приложения полимера, выбор оптимальных массовых соотношений пластификатора, литиевой соли и полимерной матрицы. Для определения возможности использования полученных образцов в реальном устройстве проводилась серия электрохимических измерений.

В качестве полимерной матрицы были выбраны различные фторсополимеры. Для получения тонкой пленки рассчитанное количество полимера и литиевой соли (LiTFSI или LiClO₄) растворяли в летучем растворителе (ацетон, этилацетат). После полного растворения добавляли пластификатор. В настоящей работе в качестве пластификатора использовались. Затем пленки сушили до полного удаления растворителя. Затем образцы подвергались вакуумной сушке и горячему прессованию, для достижения наилучших свойств.

Были изучены различные пластификаторы в комбинации с различными полимерными матрицами и литиевыми солями. Было установлено, что введение небольшого количества пластификатора (до 15% масс.) способствует существенному увеличению ионной проводимости. Кроме этого изучались такие важные электрохимические свойства: число переноса по ионам лития и окно электрохимической стабильности. Было установлено, что мембраны изготовленные в безводной атмосфере после некоторого времени на открытом воздухе набирают существенное количество влаги, что делает их непригодными для контакта с металлическим литиевым анодом. Тем не менее окно стабильности полученных полимерных мембран простирается до 5В относительно Li/Li⁺.

Была отработана методика получения тонких полимерных пленок толщиной порядка до 100 мкм с хорошими механическими свойствами. Ионная проводимость лучших образцов при комнатной температуре составила порядка 1 мСм/см, что находится на уровне коммерческих электролитов. Однако, сильная гигроскопичность мембран вызывает необходимость дальнейшей оптимизации методики.

Публикации студента:

1. Езепов И.С. *Литий-проводящие фторполимерные материалы как перспективные электролиты для литиевых химических источников тока*// **Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре 2012**, с.11, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479/PROP_FILE_files_1/Binder1.pdf
2. Езепов И.С. *Литий-проводящие полимер-керамические материалы для литий-воздушных источников тока*// **Тезисы докладов на XXII Менделеевском конкурсе студентов-химиков 2012** году с.60, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
3. Езепов И.С. *Пластифицированные фторполимерные мембраны как электролиты для литий-воздушных источников тока*// **Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре 2012**, с.8, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
4. Езепов И.С. *Пластифицированные полимерные мембраны как электролиты для литий-воздушных химических источников тока*// **Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре, 2013**, с.16 http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014/PROP_FILE_files_1/Naucn+rab+5+semestr+FNM+2013+final.pdf



Dmitry M. Zuev

Synthesis and investigation of hard magnetic
 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles and their colloidal
solutions

scientific advisers:
Ph.D., Kushnir S.E.,
D.Sc., Kazin P.E.

Lomonosov MSU Department of Materials Science
2013

Synthesis and investigation of hard magnetic SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles and their colloidal solutions

Zuev D.M.

Scientific advisers: Ph.D., Kushnir S.E., D.Sc., Kazin P.E.

Strontium hexaferrite is a well-known ferrimagnetic material with the magnetoplumbite structure. It has one easy magnetization axis *c* and high value of magnetocrystalline anisotropy, determining its hard magnetic properties. Nanoparticles of hexaferrite preferentially grow in the crystallographic *ab* plane with a high diameter-to-thickness aspect ratio. Colloidal solutions of the hexaferrite nanoparticles show strong linear dichroism effect even in a low applied magnetic field due to the orientation of the particles. However, there is a problem to stabilize hard magnetic particles in a colloidal solution, which tend to aggregate due to strong magnetic dipole-dipole interactions. The interactions can be reduced by diminishing the particles size.

Our aim was to obtain stable ferrofluids based on nanoparticles SrFe₁₂O₁₉, which possessed possibly smaller size while keeping their coercivity above 1 kOe.

Nanoparticles of SrFe₁₂O₁₉ were synthesized by glass ceramic method using glass with nominal composition 14SrO*6Fe₂O₃*12B₂O₃ (G), and the same glass doped with 1 wt. % TiO₂ (GT), or Cr₂O₃ (GC) as nuclei-forming agents to decrease the hexaferrite nanoparticle size. Glass samples were prepared by quenching of the oxide melt between rotating steel rollers. The glass samples were heated with a rate of 5 °C/min to T_{an} = 630 – 680 °C and annealed for up to 8 h. Precipitate of hexaferrite nanoparticles was obtained by dissolving glass-ceramic samples in hot 10% acetic acid. The wet precipitate was suspended in water under ultrasonic treatment and the stable colloidal solution was obtained by adjusting pH by acetic acid.

For the nanoparticles obtained from G at T_{an} = 630 °C, the saturation magnetization (M_s) raises from 27 to 62 emu/g the coercive field (H_c) increases from 1 to 4 kOe and the particle mean diameter (D) grows from 25 to 80 with increasing of the annealing time from 0.25 to 8 h. Particles obtained from G, GT and GC and T_{an} = 680 °C are characterized by D of 71, 51 and 44 nm, M_s of 66, 61 and 61 emu/g, and H_c of 3.4, 3.3 and 4.7 kOe, respectively.

Concentration of hexaferrite in colloidal solutions was about 10-4 wt.%, ζ-potential was in the range +25 - +60 mV, and conductivity between 0.3 and 1.8 mS/cm. All colloidal solutions show the effect of linear dichroism in magnetic field. The ratio of the optical densities (R = A[⊥]/A[∥]) for the perpendicular (A[⊥]) and the parallel (A[∥]) orientation of the electric component of the incident light and the applied magnetic field (H = 170 Oe) reaches 1.5 for the samples obtained from G (T_{an} = 630 °C), and 2.7 for the sample obtained from G annealed at 680 °C for 1.7 h.

Синтез и исследование магнитотвёрдых наночастиц SrFe₁₂O₁₉ и коллоидных растворов на их основе

Зуев Д.М.

Научные руководители: к.х.н. Кушнир С.Е., д.х.н. Казин П.Е.

Гексаферрит стронция – это хорошо известный ферримагнитный материал со структурой типа магнитпльомбита. Одна ось лёгкого намагничивания *c* и высокое значение магнитокристаллической анизотропии определяют его магнитотвёрдые свойства. Наночастицы гексаферрита предпочтительно растут вдоль кристаллографических плоскостей *ab* с высоким значением отношения диаметра к толщине. Коллоидные растворы наночастиц гексаферрита проявляют сильный эффект линейного дихроизма даже в малом приложенном магнитном поле благодаря ориентации частиц. Однако существует проблема стабилизации магнитотвёрдых частиц в коллоидном растворе,

которые имеют тенденцию агрегировать из-за сильных магнитных диполь-дипольных взаимодействий. Эти взаимодействия могут быть сведены к минимуму путём уменьшения размера частиц.

Наша цель была получить стабильные магнитные жидкости, основанные на наночастицах гексаферрита стронция, которые обладают как можно меньшим размером, в то время как, их коэрцитивная сила была бы больше 1 кЭ.

Наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ были синтезированы стеклокерамическим методом, используя стекло номинального состава $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ (G), и другие стёкла с добавкой 1 массового процента TiO_2 (GT), or Cr_2O_3 (GC) в качестве зародышеобразователей, что бы уменьшить размер частиц гексаферрита. Стекло было получено путём закалки расплавленного оксида между вращающимися стальными валками. Потом стекло было отожжено со скоростью 5 °С/мин до $T_{\text{ан}} = 630 - 680$ °С, и время термообработки составляло до 8ч. Осадок из наночастиц гексаферрита стронция был получен растворением стеклокерамических образцов в горячей 10% уксусной кислоте. Была образована суспензия в воде во время ультразвуковой обработки, и стабильный коллоидный раствор был получен варьированием pH с помощью уксусной кислоты.

Для наночастиц, синтезированных из G при $T_{\text{ан}} = 630$ °С, намагниченность насыщения (M_s) возрастает от 27 to 62 э.м.е./г, коэрцитивная сила (H_c) возрастает от 1 до 4 кЭ, средний диаметр частиц (D) увеличивается от 25 до 80 нм с увеличением времени отжига от 0.25 до 8ч. Частицы, полученные из G, GT и GC при $T_{\text{ан}} = 680$ °С характеризовались $D = 71, 51$ и 44 нм, $M_s = 66, 61$ и 61 э.м.е./г, и $H_c = 3.4, 3.3$ и 4.7 кЭ, соответственно.

Концентрация гексаферрита в коллоидном растворе была около $\omega = 10^{-4}$ %, ζ -потенциал был в диапазоне +25 - +60 мВ, и проводимость между 0.3 и 1.8 мСм/см. Все коллоидные растворы проявляют эффект линейного дихроизма при приложении магнитного поля. Отношение оптических плотностей ($R = A^{\perp}/A^{\parallel}$) для перпендикулярной (A^{\perp}) и параллельной (A^{\parallel}) ориентации электрической компоненты падающего света и приложенного магнитного поля ($H = 170$ Э) достигает 1.5 для образцов, полученных из G ($T_{\text{ан}} = 630$ °С), и 2.7 для образцов, полученных из G отожженных при 680 °С в течение 1.7ч.

Публикации студента:

1. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., Синтез структурированных материалов и магнитных композитов на основе наночастиц гексаферрита стронция// **Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре. Тезисы докладов на научной студенческой конференции, 2012, с. 10.**
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., Синтез магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция из стекла состава $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ // **Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре. Тезисы докладов на научной студенческой конференции, 2012, с. 12.**
http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
3. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., Синтез слоёв наночастиц гексаферрита стронция // **Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре. Тезисы докладов на научной студенческой конференции, 2012, с. 12.**
http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
4. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., Синтез магнитополимерных частиц на основе гексаферрита стронция // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011, с. 53.**
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf

5. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез композитов на основе магнитотвердых наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, 2012, с. 53.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
6. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез текстурированных материалов и магнитных композитных частиц на основе гексаферрита стронция* // **XI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с. 16.
http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
7. Кушнир С.Е., Кошкודהев Д.С., Зуев Д.М., Гаврилов А.И., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., *Синтез коллоидных растворов на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция, обладающих магнитозависящими оптическими свойствами*// **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с. 31.
http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
8. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция из стекла состава $14SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 12B_2O_3$* // **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, 2012, с. 20.



Lomonosov Moscow State University

Department of Materials Science

**Influence of metal-oxide interface on
self-organization process in anodic
alumina films**

Dmitry Koshkodaev

Supervisors: PhD student I. Roslyakov, PhD K. Napolsky

Moscow, 2013

Influence of metal-oxide interface on self-organization process in anodic alumina films

D. Koshkodaev

Supervisors: PhD student I. Roslyakov, PhD K. Napolskii

Anodic alumina films are self-ordered structures with numerous applications in science and technique. Nowadays anodic alumina is a primary material for creation of various nanostructures and hi-tech devices, such as nanowires, nanotubes, gas sensors, separation membranes, etc. Ideal structure of those films can be represented as hexagonal closest packing of cylindrical pores, perpendicular to the substrate. It is noteworthy, that self-organization mechanism remains unclear up to now due to influence of many factors on film growing. In addition, there are no suitable methods for quantitative observation of ordering process.

Should be noted, that self-arrangement of porous structure into hexagonal lattice occurs only under certain conditions of anodization (e.g. at 40 V and above 120 V DC in 0.3 M oxalic acid). Other anodization conditions result in formation of disordered porous structures. The goals of our work are quantitative measurements of pore ordering in films, prepared at different anodization voltages and establishing laws, leading to formation of ordered porous structure.

In present work, a high purity aluminum single crystal was selected as a substrate. Prior to anodization Al crystal was characterized by electron backscattering diffraction (EBSD) technique and then cut parallel to (111) plane within 2 ° accuracy. Then aluminum substrates were anodically treated in 0.3 M oxalic acid at different applied voltages. Finally, porous oxide layer was selectively removed to obtain Al interface.

Characterization of samples was made using two methods: analysis of the number of neighbors around each pore and calculation of the local order parameter (ψ). Number of neighbors distributions were obtained by the Voronoi algorithm. These distributions are closely to Gaussian with maximum at 6 neighbors, which can be interpreted as in-plane hexagonal pore arrangement. It is worth noting, that width of these distributions significantly depends on applied voltage and has smaller value for ordered structures (prepared at 40, 120 and 140 V DC).

Local order parameter ψ was calculated, according to [1]. Obtained results are in good agreement with number of neighbors analysis: structures with larger order parameter ($\langle\psi\rangle \approx 1$) are formed at 40, 120, 140 V DC. In case of disordered structures, the value of $\langle\psi\rangle$ is close to 0.

According to atomic force microscopy (AFM) data Al interface can be represented as a hexagonal network of spherical concaves and spikes between them. Standard deconvolution process of the original AFM image allows us to reconstruct the original shape of the spikes which can be approximated by triangular pyramids. The mean angle between the spike edges and the horizontal plane is about 55 ° in case of ordered structures. This value is very close to angle of 54.7 ° between {111} and {100} crystallographic planes in *fcc* crystal. Consequently, pyramid's facets are formed by the most stable crystallographic planes for chemical dissolution [2] that make this structure very thermodynamically stable. In case of disordered structures, the mean angle is far from theoretical and pyramid's facets are formed by low-symmetry planes.

Experimental data show us strong relationship between porous structure ordering and angle of spikes edges on Al interface. The self-organization of anodic alumina porous structure originates from morphology of Al interface. Presence of high-symmetry crystallographic planes, the most stable for chemical dissolution, extends in-plane orientational order of porous structure over macroscopic area.

Reference:

1. Jose R. Borba et al., *Quantitative characterization of hexagonal packings in nanoporous alumina arrays: a case study* // **J. Phys. Chem.** 2013, 117, P. 246–251.
2. Kirill S. Napolskii et al., *Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium* // **J. Mater. Chem.**, 2012, 22, P. 11922–11926.

Влияние морфологии границы раздела металл/оксид на упорядоченность пористых структур анодного оксида алюминия

Кошкодаев Д.С.

Руководители: асп. 1 г/о Росляков И.В, н.с. к.х.н Напольский К.С.

Пленки анодного оксида алюминия являются одним из примеров самоорганизующихся структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. В настоящее время анодный оксид алюминия является основой для создания большого круга наноматериалов и высокотехнологичных устройств. Примером могут служить работы, посвященные синтезу нанонитей и нанотрубок, созданию мембран, катализаторов, сенсоров и других устройств на основе пористого оксида алюминия. Идеальная структура пленок анодного оксида алюминия может быть представлена как система цилиндрических каналов с плотнейшей гексагональной упаковкой в плоскости пленки, расположенных перпендикулярно подложке. Следует подчеркнуть, что движущая сила и механизм упорядочения пор до сих пор не ясны, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки, а также с отсутствием подходящих методов исследования для изучения процесса упорядочения на количественном уровне.

Необходимо отметить, что самоупорядочение пористой структуры в гексагональный мотив наблюдается лишь в узком интервале условий эксперимента – при напряжениях анодирования 40 В и более 120÷160 В при использовании в качестве электролита 0,3 М щавелевой кислоты. Анодное окисление при больших или меньших значениях напряжения приводит к формированию полностью разупорядоченных оксидных пленок. Таким образом, целью настоящей работы является количественная оценка упорядоченности системы пор анодного оксида алюминия, полученного при различных значениях напряжения, и установление причин формирования высокоупорядоченных структур лишь в узком интервале условий эксперимента.

В качестве исходного материала в настоящей работе был использован монокристаллический алюминий высокой чистоты. На первом этапе монокристалл был охарактеризован методом дифракции обратно рассеянных электронов и ориентирован плоскостью (111) параллельно поверхности образца. Угол отклонения от заданной ориентации составил величину около 2°. Анодное окисление алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте при различных значениях напряжения с последующим удалением оксидного слоя приводило к формированию реплики пористой структуры на границе металл/оксид.

Анализ упорядоченности полученных образцов проводился с использованием двух методик: подсчета числа соседей для каждой поры и анализ локального упорядочения (ψ). Подсчет числа соседей был проведен с использованием алгоритма Вороного. Полученные распределения близки нормальному (Гауссовому) с максимумом в районе 6 соседей, что соответствует гексагональному мотиву упаковки каналов в плоскости пленки. Следует отметить, что ширина распределения существенно зависит от напряжения анодирования и оказывается значительно меньше в случае упорядоченных структур (при напряжениях анодирования 40, 120 и 140 В).

Использование параметра локального упорядочения (ψ) для оценки упорядоченности системы пор было впервые предложено в работе [1]. Этот параметр может быть рассчитан по формуле:

$$\psi_6 = \frac{1}{n^i} \sum_{j=1}^{n^i} \cos(6\theta_{ijk}),$$

где θ - угол между тремя соседними порами, а n – количество соседних пор. Полученные результаты согласуются с подсчетом числа соседей – структуры с наибольшей упорядоченностью ($\langle \psi \rangle \approx 1$) формируются при напряжениях 40, 120 и 140 В. В случае неупорядоченной структуры значение $\langle \psi \rangle$ близко к нулю.

По данным атомно-силовой микроскопии, рельеф поверхности алюминия после селективного удаления оксидной пленки можно представить в виде двухмерной сетки, состоящей из углублений сферической формы. В центре треугольника, образованного центрами трёх соседних впадин, совпадающих с центрами пор, располагается выступ в форме трёхгранной пирамиды. Анализ угла наклона пирамид приводит к величине $\approx 55^\circ$ в случае упорядоченных структур (при напряжениях анодирования 40, 120 и 140 В). Данное значение близко к углу $54,7^\circ$ между плоскостями (100) и (111) в ГЦК решетке алюминия. Таким образом, грани пирамид образованы наиболее устойчивыми к травлению плоскостями элементарной ячейки металла [2], что делает пористую структуру более стабильной с термодинамической точки зрения и обуславливает наличие в ней дальнего порядка. В случае разупорядоченных структур величина угла далека от теоретического значения, а грани пирамид образованы кристаллографическими плоскостями низкой симметрии, что делает процесс формирования данных структур менее стабильным.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии строгой корреляции между упорядоченностью пористой структуры и углом наклона граней пирамид на интерфейсе металл/оксид. Таким образом, природа самоорганизации системы пор анодного оксида алюминия связана с особенностями морфологии границы раздела металл/оксид: наличие пирамидальных выступов, образованных кристаллографическими плоскостями с высокой симметрией (и как следствия химически устойчивых к травлению), обеспечивает дальний ориентационный порядок пористой структуры.

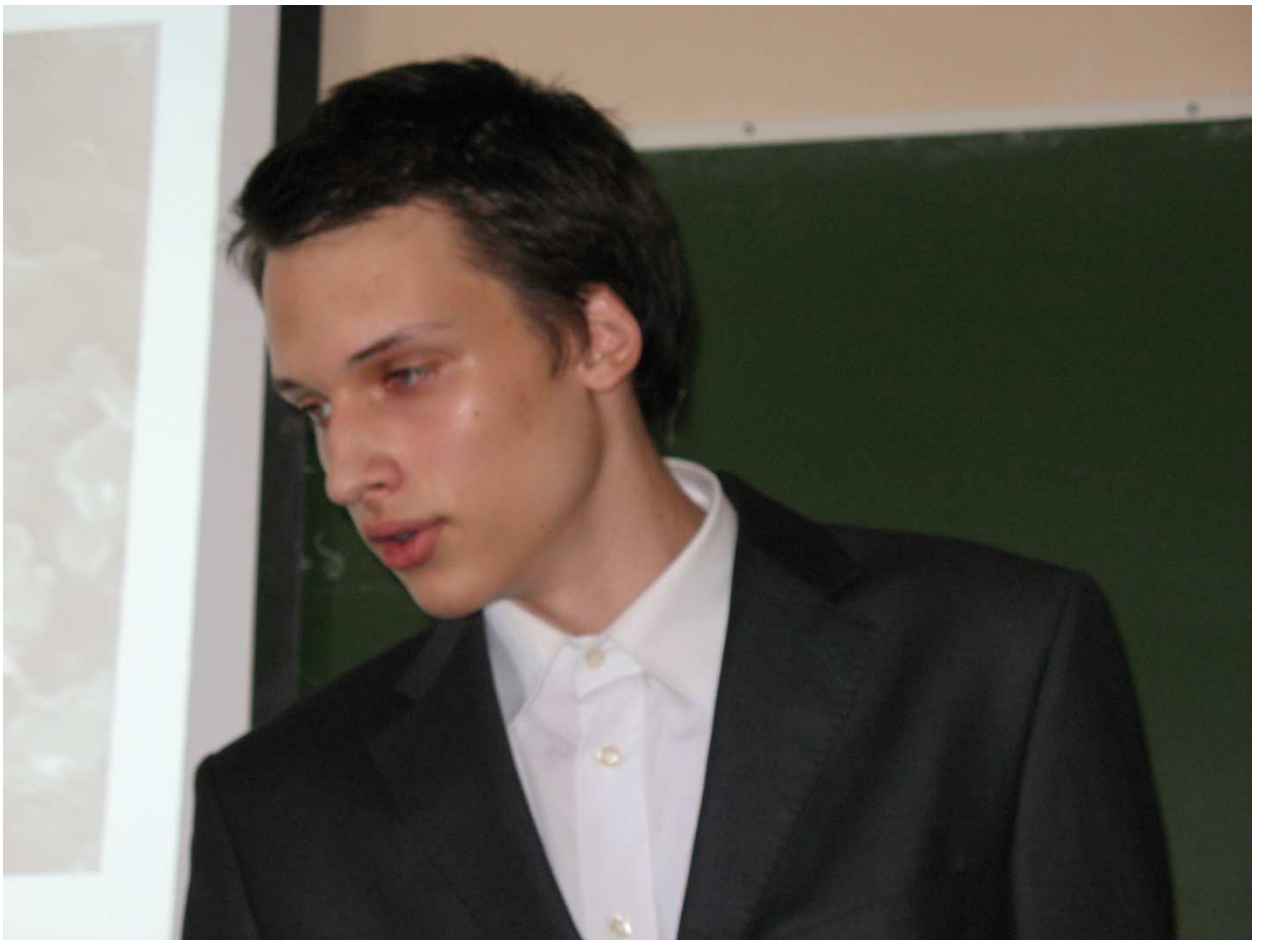
Список литературы:

1. Jose R. Borja et al., *Quantitative characterization of hexagonal packings in nanoporous alumina arrays: a case study* // **J. Phys. Chem.** 2013, 117, P.246–251
2. Kirill S. Napolskii et al., *Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium* // **J. Mater. Chem.**, 2012, 22, P. 11922–11926

Публикации студента:

1. Кошкодаев Д.С., Росляков И.В., *Особенности морфологии границ раздела металл/оксид в пористых пленках, полученных анодным окислением алюминия в различных условиях* // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», 2013, с.29. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/index.htm
2. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Получение ориентированных структур наночастиц гексаферрита стронция методом вертикального осаждения из магнитной жидкости* // «XXXIX Звенигородская конференция», 2012, с.58. http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2012.pdf
3. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Получение планарных ориентированных структур наночастиц гексаферрита стронция из магнитной жидкости* // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», 2012, с.15. http://lomonosov.msu.ru/archive/Lomonosov_2012/index.htm
4. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Синтез наночастиц гексаферрита стронция и магнитных жидкостей на их основе* // XXII Менделеевский конкурс студентов-химиков 2012, с.31.
5. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Синтез коллоидных растворов на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция, обладающих магнитозависимыми оптическими свойствами* // «XXXVIII Звенигородская конференция», 2011, с.31. http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
6. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Planar structure hexaferrite nanoparticles on a solid surface* // **International Mendeleev Conference**, 2011, с.31.

7. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Синтез наночастиц гексаферрита стронция различной морфологии методом кристаллизации стекла в системе SrO-B₂O₃-Fe₂O₃* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, с.31.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm
8. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Получение пластинчатых частиц гексаферрита стронция и упорядоченных структур на их основе* // **Научная студенческая конференция ФНМ**, 2012, с.11.
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
9. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Стеклокерамический синтез пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция и магнитных жидкокристаллов на их основе* // **Научная студенческая конференция ФНМ**, 2012, с.13.
<http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Binder1.pdf>



Silicon dioxide surface modification
with tetraphenylporphine for
nitrated aromatics detection

Kuznetsov S., 3rd year student
Belousov Yu., engineer

Silicon Dioxide surface modification with tetraphenylporphine for nitrated aromatics detection

Kuznetsov S.

Supervisor: *eng.* Belousov Yu.

Today a lot of attention is paid to the counter-terroristic security. In order to safeguard places that may become a terroristic organization's target (e.g. airports or underground), GC-MS (Gas Chromatographs – Mass Spectrometers) that detect explosive vapors are used. These devices are very expensive, large and have high power consumption. Luminescent sensory systems can make a good alternative, being cheap, small and low-power. Tao, Li, Zhu J. (*Mater. Chem.* 2006, 16, 4521—4528) report luminescence quenching of tetraphenylporphine (H_2TPP) – a chemical compound from porphyrin group – in presence of nitrated aromatics (e.g. nitrobenzene, dinitrotoluene, trinitrotoluene).

In early works we've researched the dependence of H_2TPP solution luminescence on the concentration of nitrobenzene added, and have shown the selectivity of such determination. However, it is required to detect nitrated aromatics not in a solution, but in the air, so the next goal was to design solid sensory porphyrin materials on a basis of SiO_2 for nitrated aromatics vapor detection.

On the first stage we've synthesized tetraphenylporphine (H_2TPP), tetra(p-hydroxyphenyl)porphine and tetra(p-carboxyphenyl)porphine) via Rothemund reaction, then we've prepared zinc and cadmium tetraphenylporphines (ZnTPP and CdTPP respectively) from corresponding metal acetylacetonates. After purification, compounds have been analyzed with NMR spectroscopy and UV-Vis spectroscopy methods. Our first method of material preparation, in which the synthesis of porphyrins with so-called "anchor" (triethoxysilane-) groups followed by their hydrolysis with tetraethoxysilane (tetraethyl ortosilicate, TEOS). Also hydrolysis of TEOS in presence of protonated H_2TPP has been conducted, leading to material with no covalent bonds.

Sensory properties of obtained materials have been investigated with luminescence spectroscopy before and after exposure to saturated nitrobenzene vapor. All materials exhibit luminescence quenching. However, for materials prepared by methods described above quenching is very slow and substantial residual luminescence is observed after hours of exposure. We suggest it is because many porphyrin molecules are hardly reachable or not reachable at all, being locked up in SiO_2 structure. Thence, we've devised a new route, consisting of synthesis of hydrophobic H_2TPP derivatives (stage 1), preparation of SiO_2 with hydrophobic groups immobilized on the surface (stage 2) and amalgamation of stages 1-2 products into a hybrid material. The primary advantage of such approach is that all porphyrin molecules are located on the surface (which has been formatted on stage 2 in absence of porphyrin), and therefore is spatially reachable.

NMR spectroscopy results prove the structure of synthesized H_2TPP . For ZnTPP and CdTPP, number of absorption peaks decreases after metal coordination, which matches the reported data. For solid materials luminescence quenching has been observed after different exposure time (30 and 60 min) in a saturated nitrobenzene vapor.

Obtained materials exhibit sensory response to nitrated aromatics. It is shown that the material prepared via "simplified" method (hydrolysis of TEOS in presence of non-substituted H_2TPP molecules) shows sensory properties as the covalently bound product of "anchor"-porphyrin hydrolysis does. A new approach (based on hydrophobic interactions) to preparation of porphyrin-silica hybrid materials has been devised.

Модификация поверхности диоксида кремния тетрафенилпорфином для обнаружения взрывчатых соединений

Кузнецов С.С.

Руководитель: инж. Белоусов Ю.А.

Борьбе с терроризмом в настоящее время уделяется много внимания. Для обеспечения безопасности в местах, которые могут стать объектами терактов (например, в аэропортах или метро) используются хромато-масс-спектрометры, обнаруживающие пары взрывчатых веществ в воздухе. Такие приборы, однако, обладают крайне высокой стоимостью, большими размерами и высоким энергопотреблением. Недорогой альтернативой таким приборам могут стать люминесцентные сенсорные системы. Группой Тао, Li, Zhu (J. Mater. Chem. 2006, 16, 4521—4528) было обнаружено тушение люминесценции тетрафенилпорфина (H_2TPP) – соединения из класса порфиринов – в присутствии таких нитроароматических соединений (нитробензол, динитротолуол, тринитротолуол).

В прошлых работах мы исследовали тушение люминесценции в растворе тетрафенилпорфина в зависимости от концентраций добавленного в раствор нитробензола, и показали селективность такого определения. Однако требуется определять нитроароматические соединения в воздухе, а не в растворе, поэтому дальнейшей целью стало создание сенсорных материалов на основе SiO_2 , модифицированного тетрафенилпорфином, для обнаружения паров нитроароматических соединений.

На первом этапе получали тетрафенилпорфин (H_2TPP), тетра(пара-гидроксифенил)порфин и тетра(пара-карбоксифенил)порфин по реакции Ротемунда, затем получали тетрафенилпорфинаты цинка ($ZnTPP$) и кадмия ($CdTPP$), используя ацетилацетонаты соответствующих металлов. После очистки, соединения исследовались методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронной спектроскопии поглощения (ЭСП). Ранее мы пользовались методом гидролиза: тетра(пара-гидроксифенил)порфину присоединяли легко гидролизуемые кремнийсодержащие “якорные” группы, проводя реакцию между ним и изоцианопропилтриэтоксисиланом, а затем гидролизовали их совместно с тетраэтоксисиланом (TEOS), а также по упрощенной методике (гидролиз TEOS в присутствии в растворе молекул H_2TPP).

Однако полученные таким образом материалы показали недостаточно быстрое и полное тушение люминесценции. Мы предположили, что это связано с трудной доступностью тех молекул тетрафенилпорфина, которые находятся в объеме SiO_2 , а не на поверхности. Тогда мы предложили другую методику, состоящую в получении гидрофобных (в данном случае – алифатических) производных тетра(пара-карбоксифенил)порфина (стадия 1), получении SiO_2 с алифатическими “хвостами” (стадия 2) и последующем соединении продуктов стадий 1 и 2 в единый материал за счет т.н. гидрофобных взаимодействий. Основное преимущество такого подхода состоит в том, что все порфириновые ядра будут находиться на поверхности, которая была сформирована отдельно от порфирина на стадии 2.

Для изучения сенсорных свойств порошки материалов исследовали методом люминесцентной спектроскопии до и после экспозиции в насыщенном паре модельного нитроароматического соединения – нитробензола. Твердые образцы исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Методом 1H ЯМР-спектроскопии подтвердили структуру H_2TPP . Для $ZnTPP$ и $CdTPP$ число полос в спектре поглощения в видимой области уменьшается до двух (для

H₂TPP их четыре), что соответствует литературным данным. Для твердых материалов наблюдали тушение люминесценции после пребывания в насыщенном паре нитробензола.

Полученные материалы демонстрируют сенсорный отклик в отношении нитроароматических соединений. Впервые показано, что материал, приготовленный по упрощенной методике гидролиза TEOS в присутствии молекул H₂TPP (без ковалентных связей SiO₂ – порфирин), проявляет сенсорные свойства, как и гибридный материал с ковалентными связями. Разработан новый подход к получению гибридных материалов на основе гидрофобного взаимодействия.

Публикации студента:

1. Семененко Д.А., Белова А.И., Захарченко Т.К., Езепов И.С., Кузнецов С.С., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Электродные материалы для литий-воздушных аккумуляторов*// **Наноструктурные материалы – 2010, Киев, 19-22 октября 2010.**
http://www1.nas.gov.ua/conferences/nano2010/program/Pages/conf_book.aspx
2. Кузнецов С.С. *Получение электрокатализаторов для литий-воздушных аккумуляторов на основе оксидов и макроциклических комплексов переходных металлов*// **зимняя студенческая конференция ФНМ МГУ (2 курс) – Москва, 26 января 2012.**
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
3. Кузнецов С.С. *Тетрафенилпорфирин и его комплекс с цинком как химический сенсор на нитроароматические соединения*// **летняя студенческая конференция ФНМ МГУ (3 курс) – Москва, 28 июня 2012.**
http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html



*Lomonosov Moscow State University,
Faculty of Material Science,
Laboratory of Coordination Compounds*

***SOLUTION-DEPOSITED BIAXIALLY TEXTURED LANTHANUM
ZIRCONATE AND LANTHANUM HAFNATE FILMS AS BUFFER LAYERS
FOR 2G HTS WIRE***

*A. Kuimov
science adviser: A. Kharchenko*

Moscow, 2013

Solution-deposited biaxially textured lanthanum zirconate and lanthanum hafnate films as buffer layers for 2G HTS wire

Kuimov A.

Scientific adviser: Kharchenko A., PhD student

Oxide compounds with pyrochlore structure, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, are promising materials for catalytic, optical and electrical applications. Moreover, due to their low lattice mismatch with the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ high temperature superconductor (~1%) they can be buffer layers in the architecture of high temperature superconducting tapes.

The aim of this work was receiving second generation superconducting wires using solution methods of the thin film deposition. Objectives of this work were: deposition of textured buffer layer ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) in technological process using textured nickel alloys; searching solution precursors and studying of their composition and thermal stability; deposition of precursor films; studying of the texture's formation during annealing.

The coating solutions were prepared by mixing of a stoichiometric amount of lanthanum oxide and zirconium or hafnium acetylacetonate dissolved in propionic acid. The advantages of those solutions were their stability at high concentrations and excellent wetting behaviour at metal substrate surfaces. The chemistry of the precursor solutions was studied using thermogravimetric analysis and infrared and NMR spectroscopy. The formation of heteroligand metal carboxylates was found in these complex solutions. The next step was to study the dip coating process of the oxide precursor layer onto continuously moving 80 micron thick Ni-W alloy tapes. There are several important parameters influencing the oxide films thickness and uniformity, namely the solution concentration, viscosity, temperature and speed of tape motion through the solution bath. We quantitatively studied the dependence of the film thickness on the solution concentration and the tape motion rate and found out it to correlate well with the predictions of the Landau-Levich theory.

Crystalline oxide films of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ on the Ni-W tapes up to 10 m long were obtained via high temperature treatment (1000-1150°C) of the precursor-coated tapes under reducing atmosphere in the reel-to-reel tape motion mode. X-ray diffraction (θ -2 θ , ω - and φ -scanning), scanning electron microscopy and electron backscattering diffraction were used for characterization of oxide films.

Using the solution deposition approach described we succeeded in preparing biaxially textured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ films. The tapes with the $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ films were subsequently used as single buffer layers to make coated conductor tapes with simplified architecture $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Ni-5W}$. The superconducting critical current density was over 1 MA/cm².

Растворный метод осаждения биаксиально текстурированных тонких пленок цирконата и гафната лантана в технологии получения буферных слоев для сверхпроводящих лент второго поколения

Куимов А.Н.

Руководитель: асп. Харченко А.В.

Оксидные соединения со структурой пироклора, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, являются перспективными материалами для применения в каталитических, оптических и электрических приложениях. Кроме того, в связи с их небольшим несоответствием

параметров решетки высокотемпературному сверхпроводнику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\sim 1\%$), они могут быть хорошими буферными слоями в архитектуре ВТСП ленты.

Целью данной работы было получение сверхпроводящей ленты второго поколения с использованием растворных методов осаждения тонких пленок. Задачами данной работы были: поиск растворов-прекурсоров, изучение их состава и термической устойчивости, осаждение пленок-прекурсоров и исследование образования текстуры при отжиге.

Растворы для нанесения были приготовлены путем смешения стехиометрических количеств оксида лантана и ацетилацетоната циркония или гафния, растворенных в пропионовой кислоте. Преимущества этих растворов заключаются в их стабильности при высоких концентрациях и в отличной смачиваемости поверхности металлической подложки. Химические свойства растворов-прекурсоров изучали с помощью термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ЯМР. В данных комплексосодержащих растворах обнаружено образование гетеролигандных карбоксилатов металлов. Следующим шагом было изучение процесса погружения непрерывно движущейся ленты из сплава Ni-W (17: 1) толщиной 80 микрон в слой оксидного прекурсора. Есть несколько важных параметров, влияющих на толщину оксидной пленки и однородность, а именно концентрация раствора, вязкость, температура и скорость движения ленты через раствор в ванне. Мы количественно исследовали зависимость толщины пленки от концентрации раствора и скорости движения ленты и выяснили, что они хорошо коррелирует с предсказаниями теории Ландау-Левича.

Кристаллические оксидные пленки $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ на Ni-W лентах длиной до 10 м были получены с помощью высокотемпературной обработки ($1000\text{-}1150^\circ\text{C}$) покрытых прекурсором лент в восстановительной атмосфере в режиме движения ленты с катушки на катушку. С помощью методов рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и дифракции обратноотраженных электронов даны характеристики оксидных пленок.

Используя описанный подход растворного осаждения, мы успешно изготовили биаксиально-текстурированные пленки $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Ленты с пленками из $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ впоследствии были использованы в качестве одинарных буферных слоев, чтобы сделать проводящие ленты с упрощенной архитектурой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} / \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 / \text{Ni-5W}$. Получены значения плотности критического тока около 1 MA/cm^2 .

Публикации студента:

1. Куимов А.Н. Комплексы алюминия на основе иминофенолов: синтез, структура // Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре. Тезисы докладов на научной студенческой конференции, г. Москва 2012 г., С. 13.
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Куимов А.Н. Синтез и структура комплексов алюминия на основе иминофенолов, перспективных катализаторов полимеризации циклических сложных эфиров // Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции, г. Москва 2012 г., С. 15-16.
http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
3. Куимов А.Н. Синтез и структура селеновых комплексов алюминия, перспективных катализаторов полимеризации циклических сложных эфиров // Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции, г. Москва 2013 г., С. 28-29.
http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014/PROP_FILE_files_1/Naucn+rab+5+semestr+FNM+2013+final.pdf



**Research of possibility of applying
calculation methods in new polynuclear
(including polymer) alkali and transition
metal β -diketonates-based complexes
design**

Mikhail Meshkov

*Lomonosov Moscow State University
Faculty of Material Sciences
Laboratory of Chemistry of Coordination Compounds*

Supervisor: Ph.D. Tsymbarenko D.M.

Research of possibility of applying calculation methods in new polynuclear (including polymer) alkali and transition metal β -diketonates-based complexes design

Meshkov M.N.

Supervisor: Ph.D. Tsymbarenko D.M.

Today computational methods find more and more applications in solving actual problems of modern chemistry. The main reasons for this are the versatility and affordability. Using calculations makes possible to avoid significant problems of experimental methods such as high labor intensity of synthetic procedures, cost and hazard of the reagents, the instability of obtained compounds, the unavailability of certain methods of analysis for products. Moreover, the calculations can give more complete and precise information, sometimes inaccessible for experimental techniques. The results of calculations often allow to completely eliminate the necessity of synthetic works to continue the investigation.

This work is dedicated to the study of mixed-metal polynuclear (including polymer) β -diketonate complexes of transition and alkali metals. This class of compounds is of particular interest to researchers due to a wide range of functional properties of its members. In case of transition metal cations with unpaired electrons such complexes usually have magnetic properties. In mixed-valence complexes (eg, complexes of Cu^{1+} and Cu^{2+} cations) anisotropic conductivity can be observed. Of particular interest are 3D and 2D complex polymers which can also be used as high-performance catalysts, gas storage and molecular sieves.

Experiments on reaction of $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ with $\text{K}(\text{hfa})$ and bridging ligand 4,4'-bipy in isopropyl alcohol with different $\text{Cu}(\text{hfa})_2:\text{K}(\text{hfa}):4,4'\text{-bipy}$ ratios (1:1:1, 1:1:2, 2:2:1) have been carried out. During each synthesis very similar light-green small-grained crystalline sediment have precipitated. From the results of X-ray powder diffraction and IR spectroscopy, reaction product have been identified as $\text{Cu}(\text{hfa})_2(4,4'\text{-bipy})$. X-ray powder diffraction (XRD) pattern of this compound has been indexed as tetragonal cell with unit cell parameters $a = 7,8885(4)\text{\AA}$; $c = 38,0092(7)\text{\AA}$; $V = 2365,25(28)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $F_{30} = 43,6$. In FOX software package with Monte Carlo method for rigid fragments $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ and 4,4'-bipy the structure model was build up. Calculated XRD pattern of this structure was close to experimental one. Structure model complies with general chemical ideas on the structure of such compounds.

It was decided to explore the possibility of using quantum-chemical calculations in this research area. The capabilities of different methods of calculation have been studied on the example structure from the literature data: $\text{Na}_2\text{CO}_2\text{hfa}_4\text{piv}_2(\text{Me}_2\text{CO})_4$. The calculations were performed in Firefly v8.0.0 software package on SKIF MSU "Chebyshev" supercomputer. Processing of the results has been produced in Chemcraft v1.7 software package. Basis set: 6-31G* (for H, C, O, F, Na, K), pseudopotential basis: LANL2DZ (for Co, Cu), functional: B3LYP.

However, as the resource-intensive calculations using the Hartree-Fock and density functional theory increases in proportion to the fourth degree of number of wave functions describing the system, the available computing resources becomes deficient, that limits the range of possible compounds to be studied. Since these methods of quantum-chemical calculations are based on the use of linear algebra libraries, calculation algorithms can be quite well parallelized. It has therefore been decided to examine the possibility of applying the CUDA technology on GPU + CPU systems, which in the long run will help to increase the performance and affordability of such calculations.

To acquire the initial experience of creating, configuring and working with CUDA two workstations were assembled:

- WS1 based on CPU Intel Core i3 3240 and GPU NVIDIA GTX 660 Ti (ASUS) as an example of affordable specialized station;
- WS2 based on CPU Intel Core i5 gen I and GPU NVIDIA GT 620 (ASUS) as an example of the most affordable way to increase productivity of the average worker's computer using the GPU.

It has been decided to use the Abinit software package, distributed under the GNU GPL.

Abinit package can be compiled to work with GPU, but this feature is declared as experimental. Therefore, the first primary objective of this research was to study the feasibility and effectiveness of CUDA technology in quantum-chemical calculations. At this point the package Abinit v7.2.1 was installed and configured to use on the workstations. Abinit v7.0.5 package is now in the process of setting on the "Lomonosov" supercomputer. The next step is to study the effectiveness of CUDA technology on affordable systems. Study of the efficiency of CUDA in calculating structures described by different number of wave functions (asymptotics) will also be conducted. Based on these findings, the scalability of Firefly and Abinit software packages computational algorithms on hybrid CPU+GPU systems will be explored. The final stage of this research will be the analysis of effectiveness of CUDA technology in calculation of real complexes' structures. In case of positive results the usage of GPU will be widely introduced in the research process to upgrade or replace currently used laboratory cluster with the CUDA technology supporting GPU. In addition, during our work we should contribute to the development of CUDA applying common open software package Abinit. Since the support of CUDA is declared as experimental and there is almost no information on the effectiveness of this technology with this software, obtained results can be of great help for researchers who decide to use CUDA for quantum-chemical calculations in their research.

Изучение возможностей применения расчетных методов в исследовании новых полиядерных (в т.ч. полимерных) координационных соединений на основе β -дикетонатов переходных и щелочных металлов

Мешков М.Н.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Цымбаренко Д.М.

В настоящее время все большее применение в решении актуальных задач современной химии находят расчетные методы. Основными причинами этого стали универсальность и доступность. Использование расчетов позволяет избежать таких существенных проблем экспериментальных методов, как высокая трудоемкость синтетических методик, стоимость и опасность необходимых реактивов, неустойчивость получаемых соединений, недоступность тех или иных методов анализа продуктов синтеза. Кроме того, расчеты позволяют получить более полную и точную информацию, иногда даже недоступную для экспериментальных методов. Зачастую результаты расчетов позволяют полностью исключить необходимость проведения синтезов для продолжения исследования.

Данная работа посвящена исследованию смешанно-металлических полиядерных (в том числе полимерных) β -дикетонатных комплексов переходных и щелочных металлов. Данный класс соединений представляет особый интерес для исследователей благодаря

широкому спектру функциональных свойств, характерных для его представителей. В случае использования катионов переходных металлов с неспаренными электронами такие комплексы могут обладать магнитными свойствами. В смешанновалентных комплексах (например, комплексах на основе катионов Cu^{1+} и Cu^{2+}) может наблюдаться анизотропная проводимость. Отдельный интерес представляют 2D и 3D координационные полимеры, которые, кроме выше перечисленного, можно также использовать в качестве высокоэффективных катализаторов, накопителей различных газов, молекулярных сит.

Проведены эксперименты по взаимодействию $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ с $\text{K}(\text{hfa})$ и мостиковым лигандом 4,4'-bipy в изопропиловом спирте с разным соотношением $\text{Cu}(\text{hfa})_2:\text{K}(\text{hfa}):4,4'\text{-bipy} = 1:1:1; 1:1:2; 2:2:1$. В ходе каждой реакции выпадал одинаковый светло-зеленый мелкокристаллический осадок. Методами порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии продукт реакций $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ с $\text{K}(\text{hfa})$ и 4,4'-bipy был идентифицирован как соединение состава $\text{Cu}(\text{hfa})_2(4,4'\text{-bipy})$. Порошковая рентгенограмма данного соединения была проиндексирована в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=7,8885(4)\text{\AA}$; $c=38,0092(7)\text{\AA}$; $V=2365,25(28)\text{\AA}^3$; $Z=4$; $F_{30}=43,6$. Методом Монте-Карло для жестких фрагментов $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ и 4,4'-bipy в программном пакете FOX была построена модель структуры. Теоретическая рентгенограмма полученной структуры близка к экспериментальной рентгенограмме соединения. Полученная модель согласуется с химическими представлениями о строении подобных соединений.

Также решено было изучить возможности применения квантово-химических расчетов в исследованиях данной области. Возможности различных методов расчетов были изучены на примере взятой из литературных источников структуры вещества $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{hfa}_4\text{piv}_2(\text{Me}_2\text{CO})_4$. Расчеты проведены программным пакетом Firefly v8.0.0 на вычислительных мощностях суперкомпьютера СКИФ МГУ «Чебышев». Обработка результатов произведена в программном пакете Chemcraft v1.7. Для вычислений использованы базисный набор 6-31G* (для H, C, O, F, Na, K) и псевдопотенциальный базис LANL2DZ (для Co, Cu). В качестве функционала выбран B3LYP.

Однако, поскольку ресурсоемкость расчетов с использованием методов Хартри-Фока и функционала электронной плотности увеличивается пропорционально 4 степени количества волновых функций, описывающих исследуемую систему, доступных вычислительных мощностей становится недостаточно, что ограничивает спектр возможных для исследования соединений. Поскольку данные методы квантово-химических расчетов основаны на использовании библиотек линейной алгебры, алгоритмы расчетов достаточно хорошо поддаются распараллеливанию. Исходя из этого было решено изучить возможности применения для расчетов технологии CUDA на системах GPU+CPU, что, в конечном счете, поможет существенно увеличить производительность и доступность таких расчетов.

Для приобретения начального опыта создания, настройки и работы с использованием CUDA были собраны две рабочие станции:

- WS1 на базе CPU Intel Core i3 3240 и GPU NVIDIA GTX 660 Ti (ASUS) как образец доступной специализированной станции;
- WS2 на базе CPU Intel Core i5 gen I и GPU NVIDIA GT 620 (ASUS) как пример наиболее доступного способа увеличения производительности среднего рабочего компьютера при помощи GPU.

Решено было в дальнейшем использовать программный пакет Abinit, распространяемый по лицензии GNU GPL.

Пакет Abinit может быть откомпилирован для работы с использованием графических ускорителей, однако эта возможность заявлена лишь как экспериментальная. Поэтому дальнейшей задачей данного исследования стало изучение возможности и эффективности применения технологии CUDA в рамках квантово-химических вычислений. На данный

момент на рабочих станциях установлен и настроен для использования пакет Abinit v7.2.1. На суперкомпьютер "Ломоносов" установлен и находится в процессе настройки пакет Abinit v7.0.5. Следующим шагом станет изучение эффективности применения технологии CUDA на доступных системах. Кроме того, будет проведено изучение эффективности CUDA для расчета структур, описываемых разным количеством волновых функций (асимптотика). Основываясь на полученных данных, будет проведено изучение масштабируемости расчетных алгоритмов программных пакетов Firefly и Abinit на гибридных CPU+GPU системах. Заключительным этапом данной работы станет анализ эффективности применения технологии CUDA для расчета структур реальных объектов исследования. В случае положительного результата планируется широко внедрять использование GPU в исследовательских процесс, модернизировать или заменить ныне используемый лабораторный кластер с использованием GPU, поддерживающих технологию CUDA. Кроме того, в процессе работы будет внесен вклад в развитие применения CUDA в рамках распространенного открытого программного пакета Abinit. В рамках данного ПО поддержка CUDA заявлена как экспериментальная и нет практически никакой информации об эффективности использования данной технологии с данным ПО. Полученные в ходе работы данные могут оказать значительную помощь исследователям, решившим использовать квантово-химические расчеты с применением CUDA в своей работе.

Публикации студента:

1. Мешков М.Н. *Синтез и исследование координационных полимеров на основе β -дикетонатов меди* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, Россия, 2012, с.83
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
2. Мешков М.Н. *Смешанно-металлические координационные соединения на основе гексафторацетилацетонатов меди*// **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Звенигород, Россия, 2012, 9-11 ноября, с.38
3. Мешков М.Н. *Синтез и исследование координационных полимеров на основе β -дикетонатов меди*// **«Тезисы докладов на научной студенческой конференции»**, Москва, Россия, 2012
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
4. Мешков М.Н. *Синтез и исследование новых β -дикетонатов одновалентной меди с кислород- и азот-донорными лигандами*// **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, Россия, 2011
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf
5. Мешков М.Н. *Развитие подходов к квантово-химическому моделированию координационных соединений с функциональными свойствами*// **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, Россия, 2013, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf



**Production of non-covalent
complexes of α -chymotrypsin
and magnetite nanoparticles**

Panshina D.D., 3rd year student

Scientific adviser:

Dr. Natalia L. Klyachko

Moscow 2013

Production of non-covalent complexes of α -chymotrypsin and magnetite nanoparticles

Panshina D.D.

Scientific adviser: Dr. Natalia L. Klyachko

The development of drug delivery systems which, in most cases, are based on enzymes, is one of the urgent tasks in modern medicine. One of the major practical problems is to monitor the properties of enzymes. The investigations in our laboratory showed that enzyme activity in conjugates covalently bonded with magnetic nanoparticles (MNPs) can be controlled using magnetic field. This method of controlling the properties of enzymes appears to be practically promising as for complexes bonded electrostatically. Formation of magnetic nanoparticle complexes with enzymes through non-covalent interaction less deforms the enzyme structure and allows to obtain more sensitive samples to change of magnetic field.

The aim of the present work is focused on formation of complex by non-covalent conjugation of α -chymotrypsin (ChT) on magnetic nanoparticles of magnetite covered with polyaspartic acid (PAsp). The objectives are to prepare solutions of modified magnetic nanosuspensions and α -chymotrypsin, to obtain complexes based on these solutions, and to investigate the properties of obtained complexes, namely to measure the particle size and ζ -potential. Fe_3O_4 particles (magnetite) are attractive for use as magnetic nanoparticles due to their strong magnetization and simplicity of surface modification. Magnetite particles are also widely used in clinical research, for example for magnetic hyperthermia and magnetic resonance tomography (MRT). Magnetic nanoparticles should be functionalized with biodegradable and biocompatible materials in a physiological medium for biomedicine applications.

Magnetic nanosuspension was obtained at room temperature by adding 2 mg of magnetite nanoparticles coated with polyaspartic acid to 1 ml of citrate buffer at pH = 6,3. The resulting nanosuspension was centrifuged in a test tube with a 100 kDa membrane for 21 minutes at 4173 rev / min. Thereafter a series of magnetic suspension solutions was prepared with α -chymotrypsin in initial concentration 10 mg / ml at a ratio of 0.2 ml to 0.006, 0.06, 0.6 ml respectively. The resulting solutions were filtered through a membrane with a pore size of 0.45 microns. After filtration, the particle size of samples was investigated and ζ -potential was measured by means of DLS.

Investigations by means of DLS showed the main peak near 100 nm at α -chymotrypsin concentrations 0.33 and 0.6 mg / ml in complex with magnetic nanoparticles. The change of ζ -potential to positive values by adding α -chymotrypsin to modified magnetic particles demonstrates the formation of the complex. Our investigations have shown that the optimal concentrations of α -chymotrypsin to form non-covalent complexes with magnetite nanoparticles range from 0.33 to 0.6 mg / ml. The future plans include the selection of the optimal magnetic field's characteristics (intensity, frequency) to manage the activity of α -chymotrypsin and to obtain more sensitive samples to the magnetic field.

Получение нековалентного комплекса на основе фермента и наночастиц магнетита

Паньшина Д.Д.

Руководитель: д.х.н., проф. Клячко Н.Л

Одной из актуальных задач современной медицины является разработка систем доставки лекарственных средств, в том числе на основе ферментов. Управление свойствами ферментов является практически значимой задачей. Исследования,

проведенные в нашей лаборатории, показали, что активность ферментов в ковалентно связанных конъюгатах с магнитными частицами может регулироваться путем приложения магнитного поля. Данный способ манипулирования свойствами ферментов представляется перспективным и в случае комплексов, связанных электростатически. Образование комплексов магнитных частиц с ферментами с помощью нековалентного взаимодействия меньше искажает структуру фермента и позволит получить пробы, более чувствительные к изменению магнитного поля.

Цель нашей работы – получение комплекса нековалентным присоединением химотрипсина к магнитным наночастицам магнетита, покрытым полиаспарагиновой кислотой. Задачи, стоящие перед нами – приготовление растворов модифицированных наносuspензий магнитных частиц и химотрипсина, получение комплексов на их основе и изучение свойств полученных комплексов, а именно, измерение размеров частиц и их ζ -потенциала.

В качестве магнитных наночастиц используются частицы Fe_3O_4 (магнетит), которые благодаря сильной намагниченности и простоте модификации поверхности нашли широкое применение в клинических исследованиях, например, для магнитно-резонансной томографии и магнитной гипертермии. Для биомедицинских применений магнитные частицы должны быть функционализированы веществами, которые делают их биodeградируемыми и биосовместимыми в физиологической среде.

Магнитная наносuspензия была получена при комнатной температуре путем добавления 2 мг магнитных наночастиц магнетита, покрытых полиаспарагиновой кислотой, в 1 мл цитратного буфера при $\text{pH}=6,3$. Полученная наносuspензия была центрифугирована в пробирке с мембраной 100 кДа в течение 21 минуты со скоростью 4173 оборотов/мин. После этого была приготовлена серия растворов магнитной суспензии с раствором α -химотрипсина в исходной концентрации 10 мг/мл в соотношении 0,2 мл к 0,006, 0,06, 0,6 мл соответственно. Полученные растворы фильтровали через мембраны с размером пор 0,45 мкм. После фильтрования были исследованы размеры частиц образцов и измерен ζ -потенциал с помощью DLS.

Исследования методом DLS показали наличие основного пика районе 100 нм при концентрациях химотрипсина 0,33 и 0,6 мг/мл в комплексе с магнитными наночастицами. Изменение ζ -потенциала в сторону положительных значений при добавлении химотрипсина к модифицированным магнитным частицам свидетельствует об образовании комплекса.

Проведенные исследования показали, что оптимальные концентрации химотрипсина для образования нековалентных комплексов с наночастицами магнетита лежат в пределах от 0,33 до 0,6 мг/мл. В дальнейшие планы работы входит подбор оптимальных характеристик магнитного поля (интенсивность, частота) для управления активностью химотрипсина и получение более чувствительных к магнитному полю пробы.

Публикации студентки:

1. Паньшина Д.Д. *Изучение влияния технологических параметров на механические свойства и микроструктуру непрерывных базальтовых волокон*// **Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2012 году, с. 17,** http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Паньшина Д.Д. *Изучение взаимодействия тетракальций фосфата с полимерами*// **Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2012 году, с. 19,** http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
3. Паньшина Д.Д. *Нековалентная иммобилизация фермента на наночастицах магнетита*// **Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2013 году, с. 37 - 38,** http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html



Synthesis of rod-shaped magnetite particles stabilized by gold.

Podvysotckiy A.S., 3rd year student

Scientific adviser:

Dr. Natalia L. Klyachko

Moscow 2013

1

Synthesis of rod-shaped magnetite particles stabilized by gold

Podwysotkiy A.S.

Scientific adviser: Dr. Natalia L. Klyachko

Targeted drug delivery is one of the topical problems of present clinical trials. The systems which are used for such biomedical goals must be capable of satisfying several requirements: 1) biocompatibility; 2) chemical and physiological passivity; 3) low toxicity; 4) an opportunity to control the delivery by using the external effects. The magnetic particles are particularly attractive for use as basis for these systems. Analysis of literature data showed that necessary systems were little studied. That is the reason why we need to obtain magnetic nanoparticles of definite size and shape.

The aim of our work was to analyze the literature and explore formation of rod-shaped magnetite particles stabilized by gold and further coating the resulting magnetite particles with different linkers.

The common employed synthesis methods for obtaining magnetite particles are: 1) dispersion; 2) condensation. The best way to improve the aggregation stability and surface functionality of magnetite particles is to modify the oxide surface with gold because of its chemical stability and biocompatibility. Gold is also a material of choice because it improves biological functionality of resulting magnetite particles.

Resulting magnetite particles can be easily modified with different linkers. Polyaminoacids are particularly attractive as linkers for the resulting system because of their capability to form covalent and non-covalent bonds with enzymes. Thus we can synthesize different types of complexes which include enzyme and stabilized magnetic particles. Main advantages of resulting complexes are: 1) catalytic abilities; 2) biocompatibility; 3) opportunity to control the delivery by using the external effects; 4) low toxicity; 5) stability.

For determining kinetic abilities of that non-covalent complex we can use the property of enzyme to catalyze chemical reactions. For α -chymotrypsin, which catalyze hydrolysis of BTNA, there are 2 methods of determining kinetic abilities: 1) spectrophotometric detection (пара-нитроанилин, the first product of reaction); 2) titrimetric detection детекцию (N-benzyl-L-tyrosine, the second product). Spectrophotometric method is easier and more exact than titrimetric method and that is why we will use it for researching that properties.

Influence of magnetic field on proteins is described in literature data (change conformation). Thereupon there is a question: What kind of influence will magnetic field cause on that complex? For giving the answer for that question we will use plant with variable rotational magnetic field. Changing of enzyme's conformation by field action can vary kinetic characteristics.

Получение палочковидных частиц магнетита, стабилизированного золотом.

Подвысоцкий А.С.

Руководитель: д.х.н., проф., Клячко Н.Л.

Направленная доставка лекарственных средств – одно из наиболее важных направлений в области медицины на сегодняшний день. Системы, которые рассматриваются для использования в этой области, должны отвечать следующим параметрам: 1) биосовместимость; 2) химическая и физиологическая инертность; 3) низкая токсичность; 4) возможность контролировать местоположение внешними воздействиями и так далее. В качестве основы для подобных материалов перспективно использовать магнитные частицы. В этой связи встает задача получения данных систем определенного размера и формы. Анализ литературных источников показал, что необходимые нам системы мало изучены.

Целью настоящей работы является получение палочковидных частиц магнетита, стабилизированным золотом, с дальнейшим покрытием различными линкерами.

В литературе описаны различные методы синтеза магнетита. Среди них чаще всего используются: 1) диспергирование; 2) конденсация. Для стабилизации полученных частиц применяют: полиамиды; поликислоты; полиспирты; белки; различные блок-сополимеры, содержащие несколько функциональных групп. В нашем случае модификация поверхности частиц магнетита проводилась покрытием золотым слоем.

Следующим этапом работы является присоединение к данной системе различных линкеров. В нашем случае будут задействованы полиаминокислоты основного типа. Подобная модификация поверхности позволит нам получать нековалентные комплексы белков и частиц, которые можно использовать в качестве материалов для направленной доставки лекарственных средств. Основными характеристиками данных комплексов являются каталитические способности.

Для определения кинетических характеристик данного нековалентного комплекса используется свойство фермента катализировать химические реакции. Для α -химотрипсина, катализирующего гидролиз BTNA, удобно использовать спектрофотометрическую детекцию образования продукта реакции (пара-нитроанилина, 1 продукт реакции) или титрометрическую детекцию (N-бензиол-L-тирозин, 2 продукт). Среди них наибольшей простотой и точностью определения отличается спектрофотометрический метод, поэтому при исследовании данных свойств мы будем применять его.

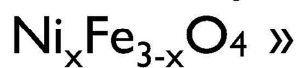
В литературе описано влияние магнитного поля на белки (меняют свою конформацию). В связи с этим встает вопрос: какое влияние будет оказывать магнитное воздействие на данный комплекс? Для исследования данного вопроса будет использоваться установка с «переменным» вращательным магнитным полем. В зависимости от конформации фермента после действия поля кинетические характеристики могут меняться (в зависимостях от параметров поля (интенсивность, частота) может происходить изменение конформации белка, что приведет к изменению его активности).



Moscow State University
Department of Materials Science



«Synthesis and study of ferrites



Podgolina Daria

Scientific director:
Doctor of Chemistry, Assoc.Prof. M.N. Rumyantseva ,
graduate A.P. Kazin.

Laboratory of Chemistry and physics of semiconductor and sensor materials
Department of Inorganic Chemistry
Department of Chemistry



Synthesis and properties of ferrites $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Podgolina D.

Heads: PhD, associate professor, M. Rumyantseva; PhD student A.Kazin

Ferrites are well-studied group of materials that are primarily used in electromagnetic devices. But also ferrites have the advantages of using a resistive gas sensor compared to conventional sensor based on semiconductor materials of metal oxides. The main advantage of ferrites compared to traditional sensor materials based on semiconducting metal oxides is the ability to tune their band structure and nature of active centers on the surface by changing the cation composition. Changing the ratio of iron and nickel in ferrites affects the amount and nature of active sites on the surface. The amount and the nature of acidic and basic active sites influence the conductivity of the samples on exposure to gas mixture. In turn, the increased conductivity is advantageous for practical application of resistive material as gas sensors.

Nanocrystalline powders $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were synthesized by pyrolysis of an aerosol, obtained from aqueous solution of Ni (II) and Fe (III) nitrates. Decomposition of the components of aerosol occurred in a silicate reactor, located in a tube furnace heated at 800 °C.

The study was performed by many methods such as X-ray fluorescence spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, low-temperature nitrogen adsorption, desorption of ammonia and Mössbauer spectroscopy. A study on sensory activity in the detection of ammonia and hydrogen sulfide was carried out in situ by measuring the electrical conductivity of thick film samples during the change of the concentration of the gas phase and temperature.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy demonstrate that synthesized NiFe_2O_4 samples have the structure of inverse spinel (Fe^{3+}) [$\text{Ni}^{2+} \text{Fe}^{3+}$] O_4 . Analysis of Mössbauer spectra showed that in the samples with excess iron is present two phases - facing nickel spinel composition $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ phase and Fe_2O_3 , while samples with iron deficiency - spinel phase and the phase of NiO.

We examined the sensory activity of the synthesized powders of the ferrites $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, ($x = 0.5; 0.6; 0.8; 1; 1.05; 1.1$) of spherical agglomerates with sizes of 500-800 nm, a crystallite size of the spinel structure phase 3-17 nm and a specific surface area about 20 m^2/g , relative to H_2S at different concentrations: 0.056 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 7 ppm and NH_3 at concentrations: 3.75 ppm, 7 ppm, 15 ppm, 30 ppm.

Upon detection of H_2S and NH_3 the greatest deflection in positive and in negative direction on the stoichiometry of the iron increases the sensor signal with respect to a stoichiometric model. While the intermediate compositions exhibit a much smaller touch response. The optimum response is observed at all concentrations in the temperature range 250-350 °C. We found that the sensory signal is clearly subordinate to the H_2S concentration dependence for the entire series of samples. But it is also worth noting that for hydrogen sulfide decreased somewhat lower temperature limit of registering the sensor signal: for some samples the signal is recorded at 50 °C.

Синтез и изучение свойств ферритов состава $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Подголина Д.К.

Руководители: д.х.н, доц., Румянцева М.Н., асп. ФНМ Казин А.П.

Ферриты являются хорошо изученной группой материалов, которые в основном применяются в электромагнитных устройствах. Но также ферриты имеют преимущества использования в резистивных газовых сенсорах по сравнению с традиционными сенсорными материалами на основе полупроводниковых оксидов металлов. Основным преимуществом является возможность регулировать их зонную структуру и природу

активных центров на поверхности, изменяя катионный состав. Изменение соотношения железа и никеля в ферритах приводит к увеличению количества и изменению природы кислотных и основных центров на поверхности, что влияет на проводимость образцов при экспозиции в газовой смеси. В свою очередь, увеличение проводимости является преимуществом для практического применения материала в качестве резистивных газовых сенсоров.

Нанокристаллические порошки ферритов $Ni_xFe_{3-x}O_4$, где ($x = 0.5 ; 0.6 ; 0.8 ; 0.9 ; 1 ; 1.05 ; 1.1$), полученных методом пиролиза аэрозоля, полученного из водного раствора нитратов Ni (II) и Fe (III). Разложение компонентов аэрозольной смеси происходило в кварцевом реакторе печи, разогретой до $800^\circ C$. Исследование выполняли методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФ), сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака и мессбауровской спектроскопии. Провели исследование сенсорных свойств ферритов по отношению к NH_3 и H_2S методом измерения электропроводности при различных температурах и концентрациях аммиака и сероводорода.

Анализ мессбауровских спектров показал, что в образцах с избыточным содержанием железа присутствует две фазы – обращенная шпинель никеля состава $Ni_xFe_{3-x}O_4$ и фаза Fe_2O_3 , в то время как в образцах с недостатком железа – фаза шпинели и фаза NiO. Мы изучили сенсорную активность линейки синтезированных порошков ферритов $Ni_xFe_{3-x}O_4$, ($x = 0.5; 0.6; 0.8; 1; 1.05; 1.1$) с размерами сферических агломератов 500-800 нм, размерами кристаллитов фазы со структурой шпинели 3-17 нм и величиной удельной поверхности порядка $20\text{ м}^2/\text{г}$ по отношению к H_2S при различных концентрациях: 0,056 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 7 ppm и NH_3 при концентрациях: 3,75 ppm, 7 ppm, 15 ppm, 30 ppm.

При детектировании NH_3 и H_2S наибольшее отклонение, как в положительную, так и в отрицательную сторону, состава от стехиометрии по железу приводит к увеличению сенсорного сигнала относительно стехиометричного образца. В то время как промежуточные составы демонстрируют значительно меньший сенсорный отклик. Оптимальный отклик при всех концентрациях наблюдается при температурах в диапазоне $250-350^\circ C$. Мы обнаружили, что сенсорный сигнал на H_2S четко подчиняется концентрационной зависимости для всего ряда образцов. Но также стоит отметить, что для сероводорода несколько понизилась нижняя температурная граница регистрирования сенсорного сигнала: для некоторых образцов сигнал регистрировался уже при $50^\circ C$.

Публикации студентки:

1. Подголина Д.К. Синтез ферритов состава $Ni_xFe_{2+y}O_4$ для газовых сенсоров// Сборник тезисов конференции "Ломоносов - 2012", г. Москва, 9-13 апреля 2012 г. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
2. Подголина Д.К. Синтез ферритов состава $Ni_xFe_{2+y}O_4$ для газовых сенсоров// Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2011 г., с. 18, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
3. Подголина Д.К. Кислотно-основные свойства ферритов состава $Ni_xFe_{2+y}O_4$ для газовых сенсоров// Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2011 г., с. 21-22, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
4. Подголина Д.К. Сенсорные свойства ферритов состава $Ni_xFe_{3-x}O_4$ // Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2013 г., с. 41-43, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html



Tebekov Pavel Vladimirovich

**Effect of modifiers on the properties of
 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ cathode materials**

Supervisor:
Ph.D., Assoc. prof. Brylev O.A.

Affiliation:
Laboratory of Inorganic Materials, Department of Inorganic
Chemistry of Chemistry Faculty, Moscow State University,
Department of Materials Science MSU

Effect of modifiers on the properties of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ cathode materials

Tebekov P.V.

Supervisor: Ph.D., Assoc. prof. Brylev O.A.

Lithium-vanadium bronze $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ takes up a special place among the cathode materials for lithium-ion batteries, its structure is stable in a wide range of Li concentration. These materials can be prepared by conventional solid state synthesis or using methods of "chimie douce".

It is well known that the particle size directly affects the electrochemical characteristics of cathode materials, and the freeze-drying (FD) technique allows the cathode materials with small particle size and enhanced electrochemical performance to be obtained. Up to now, this method has been rarely used for the preparation of lithium - vanadium bronzes. Thus, the aim of this work is the cryochemical synthesis of lithium - vanadium bronzes $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. Also, in the synthesis procedure we used polyethylene glycol (PEG) with various molecular weights, CuCl_2 and ZnCl_2 as modifiers. CuCl_2 and ZnCl_2 were added to the samples of lithium vanadium bronze using the cryoimpregnation.

The starting $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ materials were prepared from the aqueous solution with pH=8 containing LiNO_3 and NH_4VO_3 . The mass content of modifiers was varied from 2 to 10%. Heat treatment of materials was performed at 450-550°C (dwelling time = 10h). The resulting materials were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermal analysis and galvanostatic cycling.

According to the XRD, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ samples obtained without addition of modifiers were single-phased at pH = 8. According to the scanning electron microscopy, the particle size decreased with increasing pH value. When added polyethylene glycol as a modifier and a template, the smallest particle size was observed when the content of PEG (2000g/mol) was 2 mass % ($\approx 200\text{nm} * 450\text{nm}$ for the sample obtained by annealing at 550°C). Studies using galvanostatic cycling showed that the addition of polyethylene glycol increased the initial discharge capacity (258 mAh/g for the sample with 2% PEG (2000g/mol) and 163 mAh/g for the sample without PEG (current C/10)), but the stability of these materials deteriorated upon cycling (148 mAh/g for the sample with 2% PEG (2000g/mol) and 165 mAh/g for the sample without PEG after 10 cycles (current C/10)). Apparently, this effect was due to the different morphology of the obtained materials.

In case of adding ZnCl_2 , the particle size increased compared with the starting material ($\approx 700\text{nm} * 250\text{nm}$ and $\approx 4 \mu\text{m} * 900\text{nm}$ for the samples obtained without addition of ZnCl_2 and 10% ZnCl_2 , respectively). In future we plan to analyze the electrochemical characteristics of the samples obtained by the addition of CuCl_2 and ZnCl_2 .

Влияние модификаторов на свойства катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

Тебеньков П.В.

Руководитель: к.х.н., доц. Брылев О.А.

Особое место среди катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов занимают литий-ванадиевые бронзы состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, структура которых устойчива в широком интервале концентраций лития. Данные материалы могут быть получены твердофазным методом, а также с использованием методов «мягкой» химии.

Известно, что размер частиц непосредственно влияет на электрохимические характеристики катодных материалов, а использование криохимического синтеза позволяет получить катодные материалы с улучшенными электрохимическими

характеристиками. До настоящего времени для получения литий - ванадиевых бронз этот метод практически не использовался. Поэтому целью данной работы является синтез литий - ванадиевых бронз состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ с использованием криохимического метода. Также, при синтезе, в качестве модификаторов использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ) с различной молекулярной массой, CuCl_2 и ZnCl_2 . CuCl_2 и ZnCl_2 были добавлены в готовые образцы литий-ванадиевых бронз с помощью метода криопропитки.

Прекурсоры $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ были получены из водных растворов содержащих LiNO_3 и NH_4VO_3 при pH 8. Массовое содержание модификаторов варьировалось от 2 до 10%. Термообработка материалов проведена при $450\text{-}550^\circ\text{C}$. (время выдержки 10ч). Полученные материалы были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, термического анализа и гальваностатического циклирования.

По данным РФА, образцы, полученные без добавления модификаторов были однофазными при pH 8. По данным растровой электронной микроскопии, с увеличением pH размер частиц уменьшается. При введении полиэтиленгликоля в качестве темплата наименьший размер частиц наблюдался при содержании 2% ПЭГ(2000г/моль) ($\approx 450\text{nm} \times 200\text{nm}$ для образца, полученного при pH8 и отжиге 550°C). Исследования методом гальваностатического циклирования показали, что при добавлении полиэтиленгликоля увеличивается начальная разрядная емкость (258 мАч/г для образца 2% ПЭГ(2000г/моль) и 163 мАч/г для образца без ПЭГ (ток C/10)), но ухудшается стабильность материала при циклировании (148 мАч/г для образца 2% ПЭГ(2000г/моль) и 165 мАч/г для образца без ПЭГ после 10 циклов (ток C/10)). Это, по-видимому, связано с различной морфологией полученных материалов.

В случае добавления ZnCl_2 размер частиц увеличивается по сравнению с исходным материалом ($\approx 700\text{nm} \times 250\text{nm}$ и $\approx 4\text{мкм} \times 900\text{nm}$ для образцов, полученных при pH8, без ZnCl_2 и добавлении 10% ZnCl_2 , соответственно). В дальнейшем планируется провести анализ электрохимических характеристик образцов, полученных при добавлении CuCl_2 и ZnCl_2 .

Публикации студента:

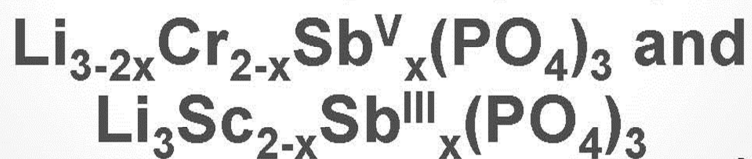
1. Тебеньков П.В. Криохимический синтез катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ для литий-ионных аккумуляторов// Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 3 семестре. Тезисы докладов на научной студенческой конференции, г. Москва 2012 г., С.19
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Тебеньков П.В. Влияние полиэтиленгликоля на свойства катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ // Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 4 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции, г.Москва 2012 г., С.22 http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
3. Тебеньков П.В. Влияние модификаторов на свойства катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ // Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 5 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции, г.Москва 2012 г., С.45
http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html



*Moscow State University
Faculty of Material Science
Chemical Faculty
Inorganic Chemistry Division*

Valentina T. Chumakova

**Synthesis and analysis of
substitutional solid solutions of
lithium-chromium and lithium-
scandium complex phosphates**



*Supervisors:
Lidiya N. Komissarova
Oleg I. Solovyov*

Synthesis and analysis of substitutional solid solutions of lithium-chromium and lithium-scandium complex phosphates

$\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$

Chumakova V.T.

Supervisors: D.C., Prof. Komissarova L.N., Solovyov O.I.

To date, compounds with similar NASICON-type and $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -type framework structures are of significant interest. In their structures M^+ cations move in partially occupied sites along the channels of 3-D framework $(\text{M}^{n+}(\text{EO}_4^{m-}))^{2n-3m}_{\infty}$ ($n = 2-5$, $m = 2-4$) which is built up from MO_6 octahedra and EO_4 tetrahedra. Electrophysical properties of phases under study may be improved by partial iso- and heterovalent substitution in the cationic and anionic part.

Samples were synthesized by solid-state reaction. Compounds $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , Li_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Sc_2O_3 , Sb_2O_5 and $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (AR grade or higher) were used as precursors. Stoichiometric amounts of precursors were ground under acetone layer, dried and treated in the air in porcelain, alumina and platinum crucibles in muffle furnace at 400-1200°C ($\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$) and 400-700°C ($\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$).

According to X-ray data, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (treated at 400-900°C) and $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ (treated at 400-700°C) samples were amorphous. After treatment at 800°C, the samples $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ were not single-phase but target phase was a major one. It was stated by comparison between X-ray patterns of samples and lithium-scandium double phosphate. After treatment at 900-1000°C target phase contained little amount of impurities. Single-phase samples were obtained at 1200°C. After treatment at 600°C samples $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ were poorly crystallized and contained impurities. However, the target phase is observed. It is similar to titanium-antimony double phosphate with NASICON-type structure. After treatment at 700-900°C, the samples contained simple phosphates as impurities in addition to the target phase.

Unit cell parameters were determined for majority of samples which contained target phase as main one. In all cases changes of cell parameters were observed in accordance with ratio between dopant and replaced cation radii. X-ray patterns of $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ samples were indexed assuming orthorhombic system although lithium-scandium double phosphate has monoclinic structure. X-ray patterns of $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ samples were indexed assuming hexagonal system. In this case formed target phases had NASICON-type structure though lithium-chromium double phosphate has $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -type structure.

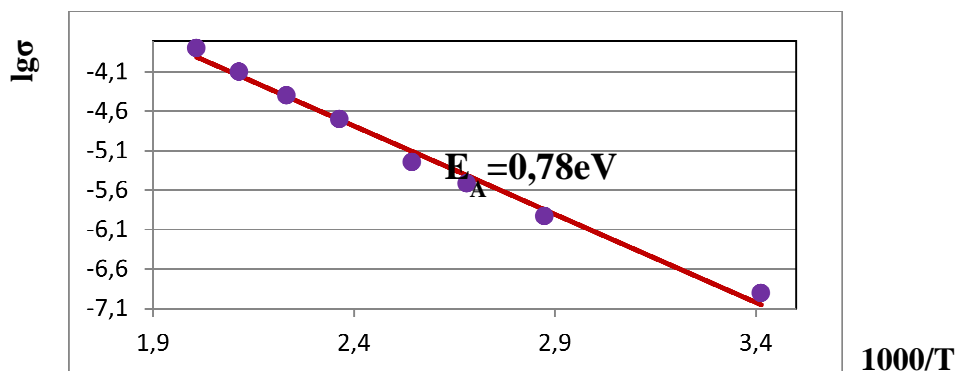


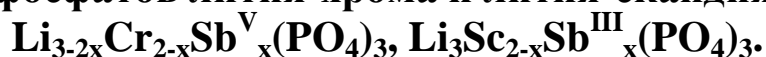
Fig.1. Temperature dependence of conductivity for $\text{Li}_3\text{Sc}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$

$\text{Li}_3\text{Sc}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ sample was single-phase and suitable for property measurements. Ceramic pellets of this sample were obtained by cold pressing with following treatment at the temperature of synthesis. Density of the ceramic was 95% of theoretical. Measuring silver electrodes were planted on the flat surfaces of the pellet by spreading silver colloidal solution in organic solvent (ethylacetate) and annealing at 800°C. Conductivity was described by impedance spectroscopy in the frequency range 2 Hz÷2 MHz. It was $1,7\cdot 10^{-7}$ S/cm which is two orders

more in comparison with initial phase. Linear dependence of conductivity on reciprocal temperature was revealed in the range 20÷350 °C.

Differential thermal analysis (DTA) in case of $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ was carried out in the range 20-900°C with heating/cooling rate 20°/min. On the DTA curve endothermic effect without change of mass was observed at 700°C. Admittedly it can be associated with polymorphous transition to high-temperature modification. On cooling DTA curve exothermic effect corresponding to reverse transition was observed at lower temperature (690°C) which is typical for such conductors. However it is essentially higher in comparison with initial phase.

Синтез и исследование твердых растворов замещения на основе сложных фосфатов лития-хрома и лития-скандия составов:



Чумакова В.Т.

Руководители: д.х.н., проф. Комиссарова Л.Н., Соловьёв О.И.

В настоящее время в качестве твердых электролитов представляют значительный интерес соединения с каркасными структурами близких типов NASICON и $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В их структуре катионы M^+ перемещаются по частично заселенным позициям в каналах трехмерного каркаса $(\text{M}^{n+}_2(\text{EO}_4^m)_3)^{2n-3m}_\infty$ ($n = 2-5$, $m = 2-4$), состоящего из октаэдров $\text{M}'\text{O}_6$ и тетраэдров EO_4 . Электрофизические свойства исследуемых фаз можно улучшить, осуществляя частичное изо- и гетеровалентное замещение в катионной и анионной части.

Объекты исследования получили твердофазным методом. В качестве исходных реактивов использовали следующие соединения: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , Li_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Sc_2O_3 , Sb_2O_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ квалификации не ниже ч.д.а. Стехиометрические смеси реагентов перетирали под слоем ацетона, затем высушивали на воздухе. Отжиг проводили на воздухе в фарфоровых, алундовых и платиновых тиглях в муфельной печи при температурах 400-1200°C ($\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$) и 400-700°C ($\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}^{\text{V}}_x(\text{PO}_4)_3$)

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) образцы $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$, (отжиг 400-900°C) и $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}^{\text{V}}_x(\text{PO}_4)_3$ (отжиг при 400-700°C) были рентгеноаморфны. Образцы $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ после отжига при 800°C были неоднородными, но в них преобладала целевая фаза. Она была установлена сравнением дифрактограмм образцов и двойного фосфата лития-скандия. После отжигов при 900-1000°C целевая фаза содержала небольшие количества примесей. Однофазные образцы такого состава были получены при температуре отжига 1200°C. Образцы $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}^{\text{V}}_x(\text{PO}_4)_3$ после отжига 600°C плохо закристаллизованы и содержали примеси. Однако в них прослеживалась целевая фаза, сходная с двойным фосфатом титана-сурьмы, который по литературным данным имеет структуру NASICON. После отжигов при 700-900°C образцы такого состава, помимо целевой фазы, содержали примеси простых фосфатов.

Для большинства образцов, содержащих целевую фазу в качестве основной, были рассчитаны параметры элементарных ячеек. Во всех случаях наблюдались закономерные изменения параметров ячеек в соответствии с соотношениями радиусов замещающего и замещаемого катиона. Рентгенограммы образцов $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}^{\text{III}}_x(\text{PO}_4)_3$ проиндексировали в предположении орторомбической сингонии, хотя двойной фосфат лития-скандия кристаллизуется в моноклинной сингонии при комнатной температуре, что доказывает стабилизацию высокотемпературной орторомбической модификации. Рентгенограммы образцов $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}^{\text{V}}_x(\text{PO}_4)_3$ проиндексировали в предположении гексагональной сингонии. В этом случае образующиеся целевые фазы имели структуру NASICON, хотя двойной фосфат лития-хрома имеет структуру $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

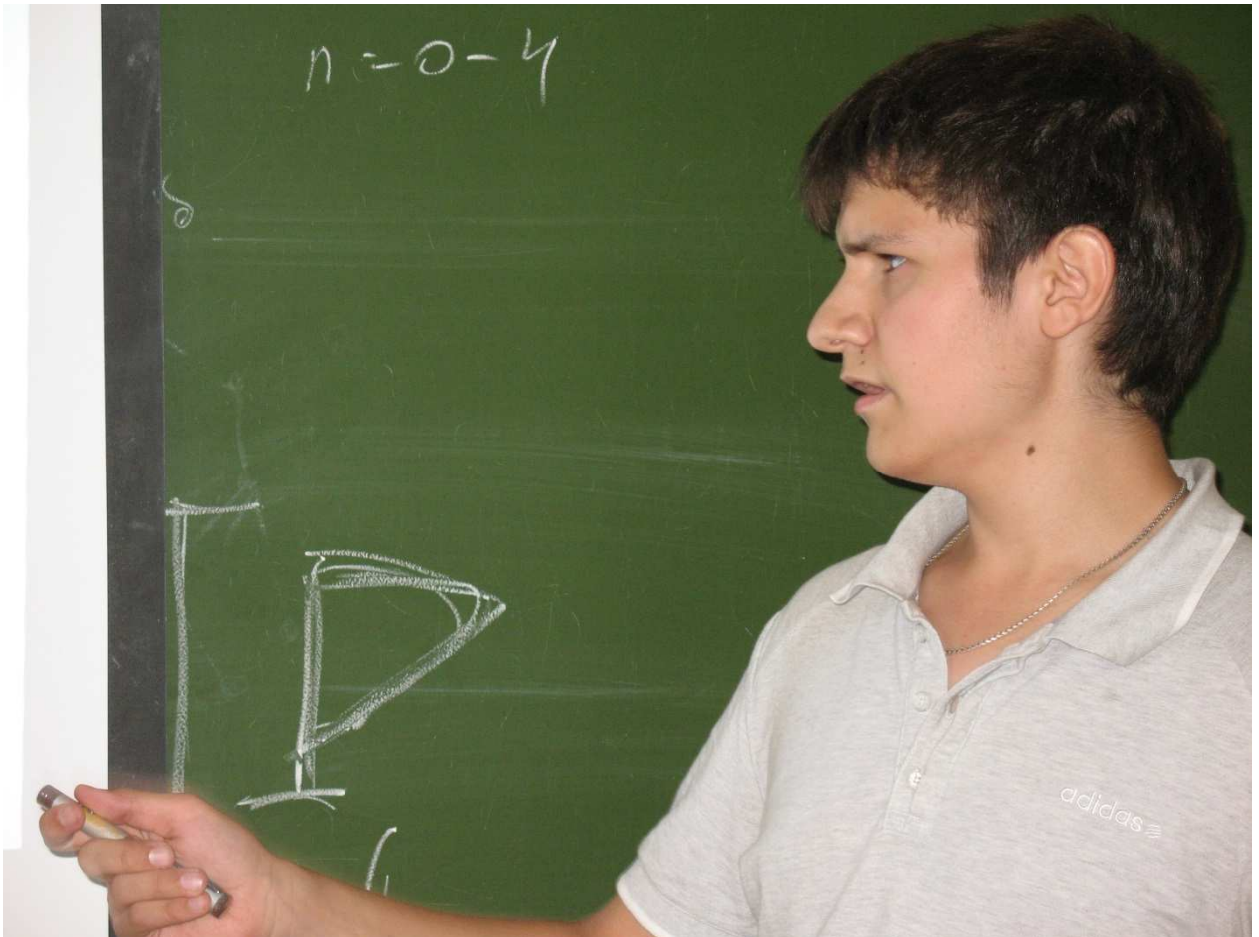
Однофазным и пригодным для измерения функциональных свойств был образец $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$. На его основе была получена керамика методом холодного прессования с последующим отжигом при температуре синтеза. Плотность керамики составила около

95% от рентгенографической плотности. Серебряные измерительные электроды на керамическом образце формировали нанесением коллоидного раствора серебра в органическом растворителе (этилацетате) с последующим отжигом. Проводимость определяли методом спектроскопии импеданса в диапазоне частот 2 Гц÷2 МГц. При комнатной температуре она составила $1,7 \cdot 10^{-7}$ См/см, что на два порядка выше исходной фазы. Была выявлена линейная зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры (в пределах 20÷350 °С).

Исследование фазовых превращений на примере $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в диапазоне температур 20-900°С со скоростью нагревания и охлаждения 20°/мин. На графике ДТА при 700°С наблюдается эндотермический эффект без изменения массы, предположительно он связан с переходом в высокотемпературную модификацию. При охлаждении эндотермический эффект, соответствующий обратному переходу, фиксируется при более низкой температуре (690°С), что характерно для проводников такого типа. Однако она существенно выше по сравнению с незамещенной фазой.

Публикации студентки:

1. Чумакова В.Т., Синтез и исследование твердых растворов замещения на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия// XIII Менделеевская конференция молодых ученых, 2013, с. 28, <http://www.chemeco.ru/mendeleev/>
2. Чумакова В.Т., Соловьёв О.И., Синтез и исследование твёрдых растворов замещения на основе сложных фосфатов лития-хрома и лития-скандия составов $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», 2013, с.262, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2346.htm
3. Чумакова В.Т., Синтез и исследование твердых растворов замещения на основе сложных фосфатов лития-хрома и лития-скандия составов $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_x\text{Sb}^{\text{V-x}}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ // Тезисы докладов на научной студенческой конференции «Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре» ФНМ МГУ, 2013, с. 46, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
4. Чумакова В.Т., Исследование возможности получения новых сложных фосфатов $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{\text{n+}}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{Li}_{3-2x}\text{M}^{\text{III}}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Sc}, \text{Sb}$) типа NASICON// Тезисы докладов на научной студенческой конференции «Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре, ФНМ МГУ», 2012, с. 23, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
5. Чумакова В.Т., Соловьёв О.И., Исследование возможности стабилизации различных степеней окисления Mn, Co, Ni в структурах сложных фосфатов типа NASICON// XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», 2012, с.262, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_31_1938.htm
6. Чумакова В.Т., Исследование возможности стабилизации различных степеней окисления Mn, Co, Ni в структурах сложных фосфатов типа NASICON// Тезисы докладов на научной студенческой конференции «Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре», ФНМ МГУ, 2012, с. 20, <http://www.fnm.msu.ru/main.php?topic=5>
7. Чумакова В.Т., Саполетова Н.А., Получение инвертированных опалов из полипиррола// XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011, с.129, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_31_1343.htm



Moscow State University

Department of Materials Science

Sharovarov Dmitry I.
3rd year student

**Production of thin films of
 $R_{1-x}Ca_xBaCu_3O_7$ superconductors
by MOCVD**

Supervisor:
Senior Scientist, Institute of High Temperature, Russian Academy of Sciences,
Dr. S.V.Samoylenkov

Moscow
2013

Production of thin superconducting films of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by MOCVD

Sharovarov D.I.

Supervisor: Senior Scientist Dr. S.V.Samoylenkov, Institute of High Temperature, Russian Academy of Sciences

Thin films of high-temperature superconductors (HTS), due to their exceptional characteristics of the current-carrying at liquid nitrogen temperature (77K), are promising materials for use in various fields of modern electroenergetics and electronics. The most studied of the high-temperature superconducting thin film materials are $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films, where R is rare earth element, with the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films being the popular. The rare earth element influences the properties and behavior of HTS films significantly, however, this subject is studied very fragmentarily. The heterovalent doping of the superconductors $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is another powerful tool to influence superconducting properties and growth behavior, since it affects the concentration of charge carriers and melting temperatures in the system. However, these thin film systems are even less studied than individual $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films with R other than yttrium.

The aim of the present work was to study the ability to control certain practically important characteristics of high- T_c superconducting films by heterovalent doping of calcium for rare earth element. To do this, a new volatile complex of calcium $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ (thd = 2,2,6,6-tetramethylheptandion-3,5, TMEDA - tetramethylethylenediamine) was synthesized, single crystals of the compound were grown from solution and its structure was determined by the X-ray analysis. With the use of this complex we have obtained and investigated thin films of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ solid solutions. (Based on published data and ionic radii, we have assumed that principally calcium atoms replace neodymium atoms, However, it is still possible that a portion of Ca substitutes also for Ba atoms.)

To make single crystals of $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ compound, the synthesized complex was dissolved in a mixture of benzene and hexane. We used a mixture of solvents to regulate the solubility, since $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ is highly soluble in pure benzene and hexane that makes the growth of large crystals difficult. The solvent was then slowly removed by the gradual evaporation to the atmosphere from non-tightly closed tubes. The evaporation process typically took place for several weeks. Thus single crystals of $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ with the size of millimeter were grown. They were studied with the single crystal X-ray analysis.

To obtain thin films of solid solutions $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x = 0.03, 0.05, 0.1$), the calculated amounts of volatile β -diketonates of neodymium, calcium, barium and copper were mixed. The x values were calculated for the initial precursors. Barium precursor was used as a multiligand complex with ortho-phenanthroline. The mixture was thoroughly triturated in a mortar and transferred to a laboratory setting dispenser for metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). As a substrate for the growth of thin films we used ribbon with nickel alloy tape with deposited buffer layers, the upper being LaMnO_3 layer in [100](001) orientation. The sublimation of precursors was carried out at temperature of about 250°C and film deposition took place at 830°C and at a total pressure of 5 mbar. After deposition, the sample was cooled to 500°C at deposition conditions and then slowly cooled down in an atmosphere of pure oxygen to room temperature at a rate 100 degrees per hour. Slow cooling in the oxygen was needed for complete oxidation of the synthesized HTS film.

Elemental and phase composition of the synthesized complex was investigated by C,N,H- and X-ray analyses. It is concluded that the product obtained has the elementary composition of $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ and contains no significant amount of impurities. Single crystal X-ray analysis showed that neutral ligand TMEDA was included in the coordination sphere of calcium atom and that $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ is a compound with a molecular structure. The resulting thin film of superconductor was also investigated by X-ray analysis. The analysis

demonstrated that the films were [100](001)-oriented replicating the structure of the underlying buffer layer.

As a result of this work, superconducting film of compositions $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Nd}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Nd}_{0,97}\text{Ca}_{0,03}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{Nd}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ were deposited by MOCVD process. The films were studied with the X-ray diffraction analysis demonstrating their crystallographic texture. These films were obtained with the use of the new synthesized volatile compound of calcium, $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$, for which single crystals were grown from the solution and the crystal structure was determined by single crystal X-ray analysis.

Получение тонких пленок сверхпроводников состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_3\text{O}_7$ методом MOCVD

Шароваров Д.И.

Руководитель: с.н.с. ОИВТ РАН, к.х.н. Самойленков С.В.

Тонкие пленки высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), благодаря своим исключительным токонесущим характеристикам при температуре жидкого азота (77К), являются перспективными материалами для применения в различных областях современной электроэнергетики и электроники. Наиболее исследованными из ВТСП-пленочных материалов являются пленки $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, где R – редкоземельный элемент. При этом хорошо известно, что гетеровалентное допирование сверхпроводников $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ приводит к существенному изменению сверхпроводящих свойств из-за изменения концентрации носителей заряда.

Целью настоящей работы было изучение возможности управления некоторыми практически важными сверхпроводящими характеристиками ВТСП-пленок посредством гетеровалентного допирования. Для этого был синтезирован новый летучий комплекс кальция состава $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ ($\text{thd} = 2,2,6,6$ -тетраметилгептандион-3,5, TMEDA – тетраметилэтилендиамин) и исследована его структура. С его использованием получены и исследованы тонкие пленки состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. (Исходя из литературных данных и ионных радиусов, мы предполагали, что замещение кальцием происходит преимущественно в позицию неодима.)

Для получения кристаллов $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$, синтезированный комплекс растворяли в смеси бензола с гексаном. Мы использовали смесь растворителей, так как в чистых бензоле и гексане $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ очень хорошо растворим, что затрудняет рост кристаллов. Далее растворитель медленно удалялся в атмосферу из приоткрытой пробирки в течение нескольких недель. Таким образом были получены кристаллы $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ с размерами порядка мм. Для получения тонких пленок состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x = 0.03, 0.05$) смешивали рассчитанное количество летучих β -дикетонатов неодима, кальция, бария и меди. Значения x рассчитывались для исходных прекурсоров. Для бария использовала разнолигандный комплекс с орто-фенантролином. Смесь тщательно перетирали в ступке и переносили в дозирующее устройство лабораторной установки химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). В качестве подложки для роста тонких пленок использовали ленты из никелевого сплава с нанесенными буферными слоями. Сублимацию прекурсоров проводили при температуре 250°C , а осаждение пленки – при температуре 830°C и давлении 5 мбар. После осаждения образец остывал в условиях осаждения до 500°C , а затем охлаждался в атмосфере чистого кислорода до комнатной температуры со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{час}$. Медленное охлаждение в кислороде было необходимо для обеспечения полного окисления пленки ВТСП.

Элементный и фазовый состав синтезированного комплекса был исследован с помощью С,N,H– и рентгенофазового анализа. Сделан вывод о том, что полученный продукт имеет состав $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ и не содержит примесей. Рентгеноструктурный анализ монокристалла показал, что нейтральный лиганд TMEDA входит в

координационную сферу кальция, и что $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ является молекулярным соединением. Полученные пленки сверхпроводника исследовали методами рентгенофазового анализа.

В результате проделанной работы осаждены сверхпроводящие пленки составов $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Nd}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Nd}_{0,97}\text{Ca}_{0,03}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{Nd}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, получены и обработаны результаты рентгенофазового анализа. А так же обработаны результаты рентгенофазового анализа и рентгеноструктурного анализа для нового летучего соединения кальция $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$.

Публикации студента:

Не представил



Hydrothermal microwave synthesis of new materials based on cerium phosphates

Shekunova Taisia Olegovna

Scientific advisor:
Baranchikov A.E., PhD

Laboratory for methods of synthesis and diagnostics of nanomaterials,
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry,
Russian Academy of Sciences

Hydrothermal microwave synthesis of new materials based on cerium phosphates

Shekunova T.O.

Scientific advisor: Baranchikov A.E. PhD, senior researcher

Nanocrystalline rare earth phosphates are promising ionic conductors (proton-conducting materials), catalytic and ion-exchange materials, *etc.* However development of novel cost-efficient and environmentally friendly synthetic routes based on soft chemistry approaches for preparation of such materials is still topical. Particularly in some cases, phase transformations and structural evolution of these materials under hydrothermal conditions and heat treatment are virtually unaddressed. Cerium phosphates are the least studied among the rare earth phosphates. This arises from the possibility of Ce(III) \leftrightarrow Ce(IV) oxidation-reduction and potential formation of polyphosphate anions in the reaction system.

The aim of this work is to study the composition and structure of cerium phosphates, synthesized from cerium-containing acidic phosphate solutions under hydrothermal microwave treatment (HTMW).

Compounds under study were synthesized by the following method. Nanocrystalline ceria was dissolved in excess of hot concentrated phosphoric acid. Next a certain amount of distilled water was added into resulting solution. Reaction mixture obtained was subjected to hydrothermal microwave treatment at various temperatures (120–220 °C) for 10–120 min. Chemical composition of solutions obtained by CeO₂ interaction with H₃PO₄ was investigated using conventional gravimetric procedures. PO₄³⁻ content was determined by precipitation reaction with ammonium molybdate; cerium content was determined by cerium oxalate precipitation. Materials obtained were also investigated by means of energy-dispersive X-ray spectroscopy, IR spectroscopy, ³¹P-NMR-spectroscopy, thermal analysis, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy.

According to X-ray diffraction analysis, powders obtained by microwave hydrothermal treatment (155–220 °C, 10–120 min) of reaction mixtures probably contain two different crystalline phases. Identification of these two phases by the data available in the literature as well as in actual database ICDD PDF-2 was failed. According to our preliminary conclusions one of these phases can be described by the following parameters: $a=7.94$ Å, $b=12.38$ Å, $c=10.71$ Å, $\beta=109.84$. The second phase resembles a highly textured phase with one parameter of 10.5 Å. It should be noted that the variation of temperature and duration of hydrothermal microwave treatment has not effect on the composition of synthesized powders. Two-phase nature of the samples was also confirmed by scanning electron microscopy. Fig. 1 clearly shows that samples consist of two-dimensional laminar crystals as well as needle-like particles about of 200 nm length which are combined into 0.5–2 μm diameter wheel-like aggregates. According to IR- and ³¹P-NMR spectroscopy, samples contain orthophosphate and polyphosphate (P_xO_y, $x=3-5$, $y=9-6$) anions in their structure.

To date, compounds synthesized have not been identified yet. In the nearest future we plan to conduct additional measurements using electron diffraction and ³¹P-NMR-spectroscopy of solid powders. Furthermore, experiments on variation of the reaction mixture composition (molar ratio of water to phosphoric acid) will be carried out in order to obtain one of the unknown phases in the pure form.

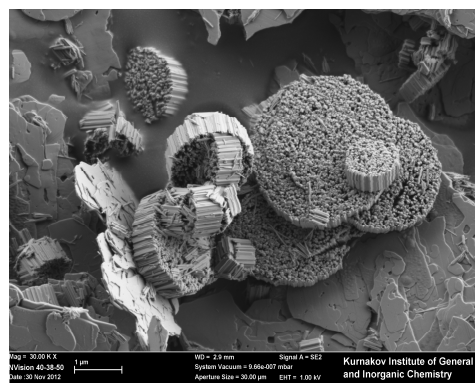


Fig. 1. SEM-image of powder obtained under HTMW-treatment

Гидротермально-микроволновой синтез новых материалов на основе фосфатов церия

Шекунова Т.О.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е.

Нанокристаллические материалы на основе фосфатов РЗЭ перспективны для использования в качестве ионных проводников (протон-проводящих материалов), а также в составе катализаторов, ионообменных мембран и т.д. В то же время к настоящему моменту разработка новых методов получения данных материалов, основанных на использовании экономичных и экологически безопасных подходов мягкой химии, остается актуальной задачей. В частности, это связано с недостаточной изученностью фазовых превращений и эволюции структуры указанных материалов в условиях гидротермальной и термической обработки. Наименее изученными из ряда фосфатов РЗЭ остаются соединения церия. Это обусловлено возможностью протекания окислительно-восстановительных реакций $Ce(III) \leftrightarrow Ce(IV)$, а также процессов образования полифосфат-анионов в реакционной среде.

В связи с этим, целью настоящей работы является изучение состава и структуры фосфатов церия, получаемых из церийсодержащих фосфорнокислых растворов в условиях гидротермально-микроволновой обработки (ГТМВ).

Метод получения исследуемых соединений включал в себя растворение нанокристаллического диоксида церия в избытке горячей концентрированной ортофосфорной кислоты с последующим добавлением в полученный раствор определенного количества дистиллированной воды и гидротермально-микроволновой обработки реакционной смеси при различных температурах (120–220 °С) в течение 10–120 минут. Для определения химического состава растворов, получаемых при взаимодействии CeO_2 с H_3PO_4 , использовали методы гравиметрического анализа. Содержание PO_4^{3-} определяли осаждением молибдатом аммония, содержание церия - оксалатным методом. Кроме этого использовали методы рентгеноспектрального микроанализа, ИК-спектроскопии, ЯМР- ^{31}P -спектроскопии, термического анализа, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии.

В результате гидротермально-микроволновой обработки (155–220 °С) в течение 10–120 минут были получены порошки, которые по данным рентгенофазового анализа, являются, по-видимому, двухфазными. При этом, идентификацию обеих фаз по имеющимся в литературе данным, а также по актуальной базе данных ICDD PDF-2 провести не удалось. По предварительным оценкам, одна из полученных фаз имеет структуру с параметрами: $a=7.94 \text{ \AA}$, $b=12.38 \text{ \AA}$, $c=10.71 \text{ \AA}$, $\beta=109.84$, а вторая фаза напоминает сильно текстурированную фазу с одним из параметров $\sim 10.5 \text{ \AA}$. Отметим, что варьирование температуры и продолжительности гидротермально-микроволновой обработки практически не сказывается на фазовом составе получаемых порошков. Двухфазность полученных образцов подтверждается методом растровой электронной микроскопии. На микрофотографиях (Рис.1) хорошо видны двумерные пластинчатые кристаллы, а также игольчатые частицы длиной около 200 нм, объединенные в агрегаты круглой формы размером 0.5-2 мкм. По данным ИК- и ЯМР- ^{31}P -спектроскопии в состав полученных фаз входят ортофосфат- и полифосфат- (P_xO_y , $x=3-5$, $y=9-16$) анионы.

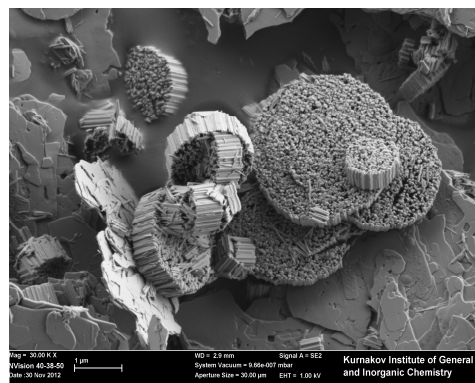


Рис. 1. Микрофотография порошка, полученного в результате ГТМВ-обработки

К настоящему моменту выполнения данной работы идентифицировать полученные соединения не удалось. Для этого в ближайшее время предполагается провести дополнительные исследования порошков методами электронной дифракции, а также твердотельной ЯМР-³¹P-спектроскопии. Кроме того, с целью получения фаз в чистом виде будут проведены эксперименты по варьированию состава реакционной смеси (мольное соотношение вода: ортофосфорная кислота).

Публикации студентки:

1. Шекунова Т.О., Гиль Д.О., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Синтез, биологическая и фотокаталитическая активность зольей диоксида церия, стабилизированных цитрат-ионом*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, том 4, № 1, С. 83-89, <http://nanojournal.ifmo.ru/articles/volume4/4-1/chemistry/paper09/>
2. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, том 4, № 1, С. 78-82, <http://nanojournal.ifmo.ru/articles/volume4/4-1/chemistry/paper08/>
3. Иванова О.С., Шекунова Т.О., Иванов В.К., Щербakov А.Б., Попов А.Л., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. *Одностадийный синтез коллоидных растворов диоксида церия для биомедицинского применения*// **Докл. акад. наук**, 2011, том 437, № 5, С. 638–641// Ivanova O.S., Shekunova T.O., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Popov A.L., Davydova G.A., Selezneva I.I., Kopitsa G.P., and Academician Tret'yakov Yu. D. *One-stage synthesis of ceria colloid solutions for biomedical use*// **Doklady Chemistry** (English translation of Doklady Akademii Nauk), 2011, V. 437, Part 2, P. 103-106, DOI: 10.1134/S0012500811040070
4. Шекунова Т.О. *Изучение биологической активности стабильных водных зольей CeO₂ с использованием бактерий Escherichia coli*// **Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре**, тезисы докладов на студенческой научной конференции, Москва 26 января 2013 г., С.51, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
5. Shekunova T., Ivanova S., Baranchikov A., Ivanov V., Shcherbakov A. *Synthesis of stable aqueous ceria sols and study of their toxicity*// **2-nd International Conference «Nanomaterials: Application and Properties – 2012»**, 17-22 September 2012, Alushta, V.1, № 2. – 02NNBM15, <http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2012/schedConf/presentations?searchInitial=S&track>
6. Шекунова Т.О. *Изучение биологической активности стабильных водных зольей CeO₂ с использованием бактерий Escherichia coli*// **Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре**, тезисы докладов на студенческой научной конференции, Москва 25 июня 2012 г., С.25, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
7. Шекунова Т.О. Иванова О.С., Баранчиков А.Е. *Синтез стабильных зольей CeO₂, стабилизированных цитратом аммония, для биомедицинских приложений*// **III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»**, тезисы докладов, Москва 29 мая – 1 июня 2012 г., С.627, http://func.imetran.ru/files/program_2012.pdf
8. Шекунова Т.О. *Синтез стабильных водных зольей диоксида церия и анализ их токсичности*// **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ - 2012»**, тезисы докладов, Москва 9-13 апреля 2012 г., С.131, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
9. Шекунова Т.О. *Исследование токсичности зольей CeO₂, стабилизированных цитратом аммония*// **Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре**, тезисы докладов на студенческой научной конференции, Москва 26 января 2012 г., С.22, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf



Preparing and properties of MoS_2 nanosheets and thin films.

Shlenskaya Natalia

Tutor:
Ph.D., associate prof. Vasiliev R. B.

Place of work:
LSSM, inorganic chemistry chair, MSU
Faculty of materials science, MSU

I

Preparing and properties of MoS₂ nanosheets and thin films

Shlenskaya Natalia

Tutor: Ph.D., associate prof. Vasiliev R.B., Faculty of materials science

Controlling the characteristic features of semiconductor nanoparticles – their morphology, size and shape is critically important for achieving certain properties. It has been known that 0D, 1D and 2D structures have quantum size effect. In addition to properties caused by quantum size effect, two-dimensional systems offer high mobility of charge carriers and transition from indirect to direct band gap as a result of achieving nanoscale dimensions. Therefore, 2D nanostructures could be used in a large number of diverse applications - solar cells, transistors, photodetectors, etc. This work is aimed at construction of photodetectors based on two-dimensional semiconductor nanoparticles. Currently, the main problem is an preparing thin films on isolating substrate based on semiconductor nanosheets.

There is a whole class of layered semiconductor compounds. One of them is MoS₂ which is interesting due to its optical properties and high mobility of charge carriers. Layered structure of bulk MoS₂ makes it possible to obtain two-dimensional particles using chemical exfoliation method («top-down method»). This method is based on mechanical splitting of material's layers using the chemical reaction product released (eg. H₂). Chemical exfoliation has a number of advantages over other synthetic methods: it's a reproducible wet-chemical synthetic method which permits preparing substantial amounts of homogeneous particles.

Synthesis of MoS₂ nanosheets consists of several stages: lithium intercalation of bulk MoS₂; interaction of intercalate with water; purification of obtained colloidal solution. N-butyllithium previously dissolved in hexane was taken as a reagent for intercalation. Purification of the solution implies firstly getting rid of unexfoliated particles via centrifugation at low speed and secondly washing solution of the excess alkali. Ultimately, the colloidal solution of MoS₂ nanosheets stabilized by electrical forces (each particle has a negative charge) was obtained. MoS₂ based thin films can be prepared on glass via interaction of negatively charged particles and positively charged polymer – PDDA (polydiallyldimethylammonium chloride) absorbed on the glass surface. As a result, a fairly uniform film of nanoparticles is formed on isolating substrate. However, prepared thin films were based on metal MoS₂ nanoparticles. Phase transition MoS₂ from semiconductor to metal phase occurs due to lithium intercalation. And annealing at 100 C for 1 hour permits reverse transition from metal to semiconductor phase.

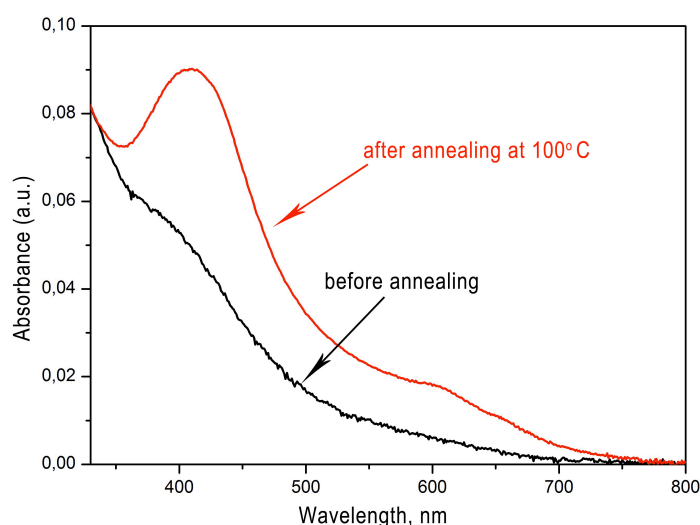


Fig.1: Absorption spectrum of MoS₂ thin film

TEM and XRD methods confirm morphology and phase composition of MoS₂ nanoparticles. Nanosheets' thickness varies from 0.4 to 0.7 nm, size varies from 100 to 700 nm. MoS₂ nanoparticles and thin films on glass before and after annealing were studied by using optical spectroscopy method. Optical absorption spectra of nanosheets after annealing have exciton transition from d-level of MoS₂. Spectra of nanosheets before annealing correspond to metal phase of MoS₂ particles (Fig.1).

Therefore, stable colloidal solutions of MoS₂ nanosheets in water were obtained.

The thin film deposition method on glass was developed. This method is fairly simple and quick in realization. In the future we plan to develop sensibilization methods of QDs on the surface of obtained MoS₂ thin films, as well as the study of the properties of such heterosystems.

Получение и свойства наноллистов MoS_2 и тонких пленок на их основе

Шлёнская Н.Н.

Руководитель: к.х.н., доцент Васильев Р.Б., ФНМ

Контроль морфологии и размеров полупроводниковых наночастиц дает возможность получать структуры с теми или иными электронными свойствами. В настоящее время такие системы, как квантовые точки (КТ), тетраподы, квантовые стержни, обладающие уникальными оптоэлектронными свойствами, изучены довольно подробно. Однако, помимо нольмерных и одномерных структур существуют также двумерные системы, которые наряду с КТ также обладают квантово-размерным эффектом. Более того, при переходе к наноразмерам появляется ряд свойств, характерных для двумерных структур - высокая подвижность носителей заряда, переход из состояния непрямозонного полупроводника в прямозонный. Таким образом, двумерные наносистемы могут найти широкое применение в таких устройствах, как солнечные батареи, транзисторы, фотодетекторы и т.д. Данная работа направлена на создание фотодетектора на основе квазидвумерных полупроводниковых наночастиц. На текущем этапе основной задачей является получение тонких пленок из полупроводниковых наноллистов на непроводящей подложке.

Существует целый класс слоистых полупроводниковых соединений, одним из представителей которых является MoS_2 . Это соединение интересно своими оптическими свойствами, а также высокой подвижностью носителей заряда. Слоистая структура объемного MoS_2 позволяет получать квазидвумерные частицы методом химической эксфолиации (подход «сверху-вниз»). Данный метод основан на механическом расщеплении слоев материала с помощью выделяющегося продукта химической реакции (например, выделение H_2). Химическая эксфолиация обладает рядом преимуществ перед остальными методами синтеза: это хорошо воспроизводимый растворный метод синтеза, позволяющий получать значительные количества гомогенных частиц.

Получение наноллистов дисульфида молибдена состоит из нескольких этапов: интерколяция объемного MoS_2 литием; взаимодействие интерколята с водой; очистка полученного коллоидного раствора. В качестве реактива для интерколяции был взят *n*-бутиллитий, растворенный в гексане. Очистка раствора заключалась в избавлении от нерасщепленных кристаллов дисульфида молибдена путем центрифугирования на малых оборотах, а также в отмывке раствора от лишней щелочи. В результате был получен коллоидный раствор двумерных наночастиц MoS_2 , стабилизированных с помощью электростатического взаимодействия – каждая частица обладает отрицательным зарядом. Получение тонких пленок наноллистов на стекле основано на химическом взаимодействии отрицательно заряженных частиц MoS_2 и положительно заряженного полимера – поли(диметилдиаллиламмоний хлорида), адсорбированного на поверхности стекла. В результате формируется достаточно однородная пленка наночастиц на изолирующей подложке.

Полученные наноллисты MoS_2 были изучены методом ПЭМ и электронной дифракции, которые подтвердили двумерную морфологию и фазовый состав наночастиц. Толщина наноллистов лежит в узком диапазоне 0.4 – 0.7 нм, однако размер варьируется от 100 до 700 нм. Методом оптической спектроскопии поглощения были изучены образцы частиц в растворе, а также пленки на стекле до и после отжига. На спектрах поглощения, снятых после отжига, виден экситонный переход MoS_2 с d-уровня, в то время как спектры, снятые до отжига, соответствуют металлическому состоянию наночастиц (рис.1). Переход полупроводникового MoS_2 в металлическое состояние

происходит в процессе интеркаляции лития, однако отжига при 100°C в течение часа достаточно для обратного перехода частиц в полупроводниковое состояние.

Таким образом, были успешно синтезированы стабильные золи двумерных наночастиц MoS₂ в воде, а также предложена методика получения тонких пленок данных частиц на изолирующей подложке. Эта методика является достаточно простой и быстрой в реализации. В дальнейшем планируется разработка методики сенсibilизации квантовых точек на поверхности готовой пленки наночастиц дисульфида молибдена, а также изучение свойств таких гетеросистем.

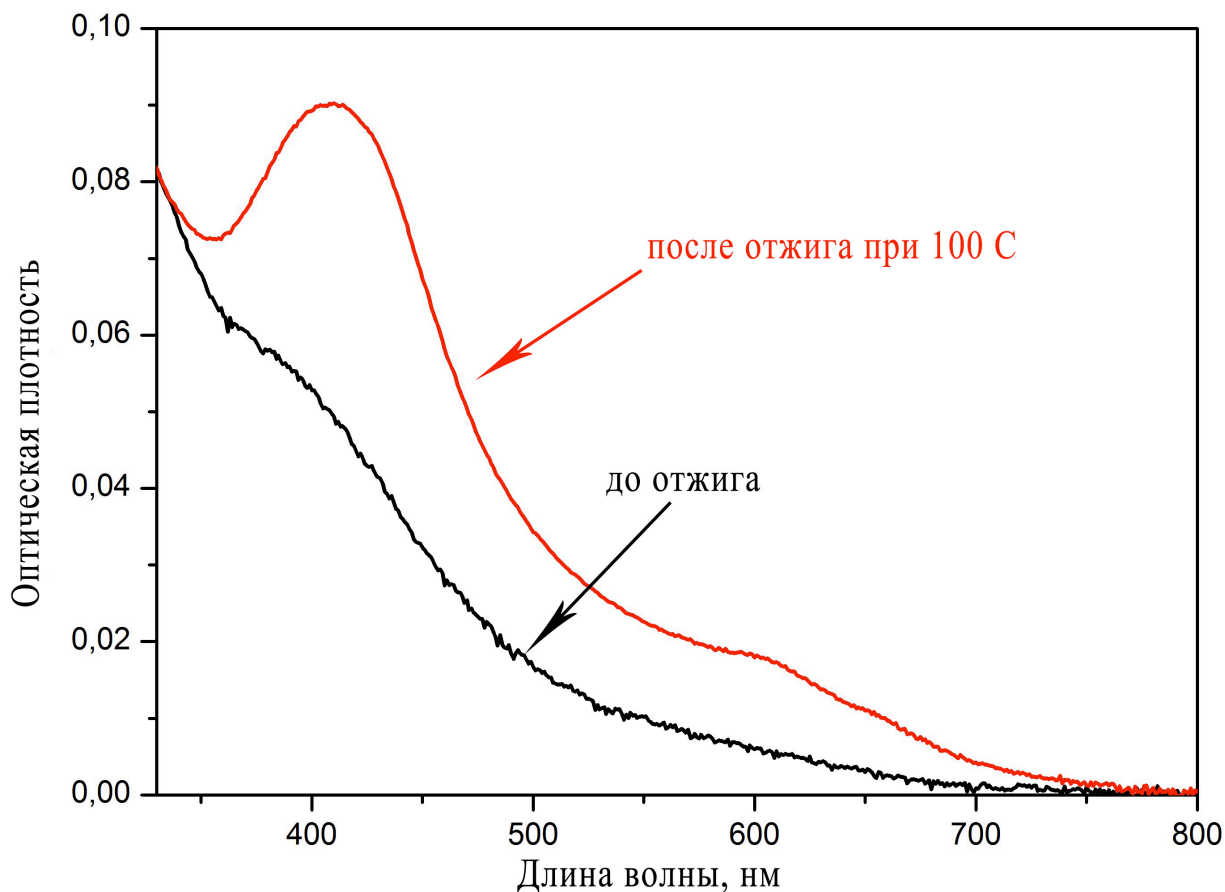


Рис. 1: Оптический спектр поглощения, снятый с пленки MoS₂ на стеклянной подложке до и после отжига

Публикации студентки:

1. Шлэнская Н.Н. Влияние стабилизатора на формирование и рост квазидвумерных наночастиц SnS₂ // **Сборник тезисов докладов Менделеевского конкурса студентов-химиков**, 2013
2. Шлэнская Н.Н. Имобилизация и свойства квазидвумерных наночастиц дисульфида молибдена // **Сборник тезисов зимней конференции студентов 3 курса ФНМ МГУ**, Москва, 2013, с.53
3. Шлэнская Н.Н. Исследование влияния стабилизаторов на формирование и рост двумерных частиц SnS₂ // **Сборник тезисов летней конференции студентов 2 курса ФНМ МГУ**, Москва, 2012
4. Шлэнская Н.Н. Синтез и исследование нанолистов SnS₂ в коллоидном растворе // **Сборник тезисов конференции «Ломоносов-2012»**, Москва, 2012
5. Шлэнская Н.Н. Синтез нанолистов SnS₂ в коллоидном растворе // **Сборник тезисов зимней конференции студентов 2 курса ФНМ МГУ**, Москва, 2012

28 июня 2013 года.
Научная конференция
студентов 3-го курса ФНМ МГУ
на английском языке
(Фоторепортаж)









