



004616459

На правах рукописи

Володин Всеволод Дмитриевич

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ  
В СИСТЕМАХ  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$  ( $M= Ca, Sr, Ba$ )**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

*диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук*

- 9 ДЕК 2010

Москва – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
**Егорышева Анна Владимировна**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Данилов Вячеслав Петрович**  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН

доктор химических наук,  
**Демьянец Людмила Николаевна**  
Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова РАН

**Ведущая организация:** **Санкт-Петербургский Государственный  
Технологический институт (Технический  
университет)**

Защита состоится 22 декабря 2010 г. в 15.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.021.01 при ИОНХ РАН по адресу:  
119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН  
по адресу: 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

Автореферат разослан «16» ноября 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.021.01  
кандидат химических наук



Генералова  
Надежда Борисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Поиск и разработка принципов направленного синтеза новых функциональных материалов, обладающих ценными для практических приложений свойствами, является одной из актуальных задач современного материаловедения. Особое место среди полифункциональных материалов занимают кристаллы и стекла на основе полуторного оксида висмута. Благодаря высокой поляризуемости  $Vl^{3+}$  и наличию  $6s^2$  неподеленной пары в системах с оксидом висмута могут реализовываться нецентросимметричные кристаллические структуры, характеризующиеся одновременным магнитным и электрическим упорядочением структур, пьезосегнетоэлектрическими, сцинтилляционными, фоторефрактивными и другими полезными свойствами. Недавнее открытие в кристалле  $VlV_3O_6$  высоких нелинейно-оптических характеристик дало начало интенсивному поиску новых нелинейных кристаллов на основе полуторного оксида висмута.

Стекла, содержащие  $Vl_2O_3$ , отличаются высокими значениями плотности, показателя преломления,  $\chi^{(3)}$ , диэлектрической проницаемости, широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах, что делает их весьма перспективными для различных приложений нелинейной оптики. Висмутовые стекла уже нашли применение в виде стеклокерамики или пленок для оптических и электронных приборов, в качестве температурных и механических сенсоров, а также отражающих окон. Потребностью промышленности в легкоплавких, полупроводниковых и защищающих от радиации стеклах, в свое время, был обусловлен значительный интерес к стеклам, содержащим  $PbO$ . Висмутовые стекла могут стать удачной заменой свинцовым благодаря более высокому показателю преломления, широкой области пропускания, низкой температуре плавления, отсутствию токсичности и т.д.

Необходимо отметить, что двойные системы  $Vl_2O_3-M_4O_7$  изучены достаточно подробно, в отличие от многокомпонентных систем, которые ранее практически не изучались. Это определяет повышенный интерес к изучению этих систем как для фундаментальной науки, так и с практической точки зрения и объясняет выбор объектов настоящего исследования, рассматриваемых нами в кристаллическом, стеклообразном и нанодисперсном состояниях. Основой поиска новых материалов и направленного синтеза веществ с заданными свойствами является изучение характера фазовых равновесий в многокомпонентных системах и установление корреляционных зависимостей «состав-структура-свойство». Данный подход определял методологию проводимого исследования.

**Цель работы** состояла в исследовании стабильных равновесий, процессов стеклообразования и кристаллизации в системах  $\text{MO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), для решения задач направленного синтеза монокристаллов, стекол и стеклокристаллических композитных материалов на их основе.

**Объектом исследования** явились системы  $\text{MO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), выбор которых обусловлен наличием у ряда фаз в двойных граничных системах уникальных нелинейнооптических, пьезоэлектрических и др. свойств. Также известно, что боратные стекла характеризуются широкими областями стеклообразования. Это позволяет варьировать состав и свойства стекол в широких пределах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить фазовые взаимоотношения в системах  $\text{MO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), выявить существование новых тройных соединений и определить характер их плавления;
- подобрать условия выращивания монокристаллов новых фаз в этих системах и охарактеризовать полученные образцы;
- установить границы областей стеклообразования в тройных системах, синтезировать стекла, в том числе с добавками  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , исследовать их локальную структуру, основные физико-химические и спектроскопические свойства;
- определить условия синтеза тонкодисперсных композитных материалов на основе висмут-боратных стеклообразных матриц с кристаллическими фазами и изучить их свойства.

#### **Научная новизна**

1. Впервые изучены фазовые взаимоотношения в системах  $\text{CaO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  и уточнены в системе  $\text{SrO-Vi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . Построены изотермические сечения диаграмм состояния систем при  $600^\circ\text{C}$  в субсолидусной области. Впервые найдено пять соединений ( $\text{CaVi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{SrVi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{BaVi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ba}_3\text{ViB}_3\text{O}_9$ ,  $\text{BaViB}_{11}\text{O}_{19}$ ) и подтверждено существование еще трех ( $\text{CaViB}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrViB}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaViBO}_4$ ). Определены составы, температуры и характер плавления этих соединений.

2. Структурно охарактеризована фаза  $\text{SrVi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ . Обнаружен новый тип изолированного полиборатного аниона -  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$ .

3. Подобраны условия роста и получены монокристаллические образцы нового нелинейно-оптического кристалла  $\text{BaViBO}_4$ . Изучены оптические и колебательные спектры.

4. Синтезированы стекла на основе систем  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) в широких областях составов, определены физико-химические свойства стекол, исследована их локальная структура и оптические свойства (пропускание, показатель преломления), что позволило построить корреляционные зависимости «состав-структура-свойство».

5. На основе  $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$  системы синтезированы стекла с добавками  $Eu_2O_3$ . Исследовано влияния европия на их локальную структуру, физико-химические, оптические и спектрально-люминесцентные характеристики.

6. Методом кристаллизации ликвидировавшего стекла осуществлен синтез стеклокристаллических композитов на основе систем  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ). Синтезированы композиты, содержащие кристаллиты  $\delta-Bi_2O_3$  с размерами  $\sim 7$  нм, и изучены их электрофизические характеристики.

#### **Практическая значимость.**

Полученные экспериментальные данные важны для дальнейшего развития синтеза неорганических соединений и стекол, как научная основа эффективной технологии создания материалов с заданными функциональными характеристиками. Они дополняют существующий справочный материал по фазовым равновесиям и стеклообразованию в системах  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ).

Показано, что богатые висмутом стекла на основе систем  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) с показателем преломления, достигающим 2,4, могут найти применение в оптике видимого и ближнего ИК диапазона (0,5-3,8 мкм) как замена оптических керамик на основе  $ZnS$  (Иртран-2 и др.)

Синтезированы стекла, обладающие относительно высоким показателем преломления при низкой дисперсии, близкие по свойствам к лантановым сверхтяжелым кронам. Преимуществом висмутовых стекол является низкая себестоимость их синтеза по сравнению с лантановыми.

Полученные в работе висмут-барий-боратные стекла с добавками оксида европия по своим характеристикам являются перспективным материалом для создания эффективных красных люминофоров.

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования фазовых равновесий в системах  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ).
2. Структура  $SrBi_2B_4O_{10}$ .
3. Рост нелинейнооптических монокристаллов  $BaBiVO_4$ .
4. Результаты изучения стеклообразования и свойств стекол в системах  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ).

5. Влияние  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  на физико-химические и люминесцентные свойства барий-висмут-боратных стекол.
6. Синтез стеклокристаллических панокомпозигов, содержащих  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

#### Личный вклад автора,

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в 2006-2010 годах. Автор модернизировал высокотемпературный микроскоп и ростовые установки, провел синтез образцов, их рентгенодифракционное и термографическое исследование, измерения их физико-химических свойств, а также обработал и совместно с научным руководителем и соавторами интерпретировал все полученные экспериментальные данные.

#### Апробация работы.

Результаты работы были доложены на научной сессии МИФИ (Москва, 2007), Международной конференции «Crystal materials-2007» (Харьков, 2007), VIII и IX Международных конференциях «Химия твердого тела и современные макро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2008, 2009), V Международной конференции «Функциональные материалы» (Крым, 2009), II Международной конференции «Современные проблемы общей и неорганической химии» (Москва, 2009), XIII Международной телекоммуникационной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь и наука», научная сессия НИЯУ-МИФИ (Москва, 2010), IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010).

#### Публикации.

Материалы диссертации опубликованы в 15 работах, в том числе в 7 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 8 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

#### Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 158 страницах машинописного текста, иллюстрирована 76 рисунками и 28 таблицами. Список литературы содержит 199 ссылок. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость исследований.

В обзоре литературы подробно проведен анализ имеющихся на момент начала работы данных о фазовых равновесиях, процессах стеклообразования

и кристаллизации в двойных граничных системах  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MO-V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MO-B}_2\text{O}_3$ , где  $\text{M}=\text{Ca, Sr, Ba}$ , а также свойства существующих в них фаз как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях. Рассмотрено влияние состава на структуру и свойства стекол в данных системах. Показана фрагментарность имеющихся данных о тройных соединениях в системах  $\text{MO-V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ . Приведены имеющиеся в литературе данные о стеклообразовании в этих тройных системах, а также о физико-химических, оптических и других свойствах стеклообразных фаз. Приведен краткий обзор методов синтеза и областей применения стеклокристаллических композитных материалов. Подробно рассмотрено явление кристаллизации боратных стекол.

**Экспериментальная часть** содержит описание основных используемых в работе методов синтеза и исследования.

#### *Исходные вещества и условия синтеза*

Изучение фазовых равновесий проводили на образцах, полученных методом твердофазного синтеза. В качестве исходных веществ для синтеза использовали:  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ОСЧ 13-3),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (хч),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (хч). Твердофазный синтез осуществляли в платиновых тиглях на воздухе при ступенчатом повышении температуры до 680-750 °С в течение нескольких суток в зависимости от состава и экспериментально установленного времени достижения равновесия, с несколькими промежуточными перетираниями спеков. Полноту синтеза контролировали с помощью рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов. Выращивание монокристаллов проводили из раствора в расплаве методами спонтанной кристаллизации и на затравку (TSSG). Синтез стеклообразных образцов проводили плавлением в закрытых платиновых тиглях при температурах 950-1100 °С с выдержкой в течение 40 мин. Для гомогенизации расплава с последующим его закаливанием (выливанием в стальную изложницу, или зажиманием капли между двумя массивными медными дисками). При синтезе стеклокристаллических образцов для регулирования фазового состава, размера и количества кристаллических частиц в матрице стекла изменяли два параметра – температуру и время отжига.

#### *Методы исследования*

Основными экспериментальными методами при исследовании фазовых равновесий являлись ДТА и РФА.

ДТА проводили на дериватографе MOM-103 в платиновых тиглях на воздухе со скоростью нагревания 7-10 К/мин. Навеска образца составляла

0.5-1 г. РФА выполняли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения и монохроматора. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре STOE IPDS II на  $\text{MoK}_\alpha$  излучении. Локальную структуру стекол изучали методами колебательной (ИК- и КР-) спектроскопии. ИК-спектры в диапазоне  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  регистрировали с помощью Фурье-спектрометра NICOLET NEXUS FT-IR. В области  $400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  исследования проводили на порошках, спрессованных в таблетки с КВт. Изучение спектров КР стеклообразных образцов в диапазоне  $30\text{-}1600\text{ см}^{-1}$  осуществляли на спектрофотометре HORIBA Jobin Yvon Labram HR с охлаждаемым ПЗС детектором ( $\lambda_{\text{возб}}=488\text{ нм}$ , Ar-лазер).

Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания, показатели преломления определяли «методом пылинок» с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 (объектив  $10\times$ ,  $A=0,4$ ), а также оценивали по величине коэффициента отражения. Спектральные зависимости отражения и поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M40. Люминесценцию стекол, легированных европием, исследовали при возбуждении 2-ой гармоникой Nd:YAG-лазера (532 нм), работающего в режиме модуляции добротности. Для проведения исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовали установку JEM-100В фирмы JEOL при увеличении, позволяющем судить о морфологических особенностях образцов в диапазоне 5-500 нм. Электрофизические измерения выполняли методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот  $5,0 \pm 5,0 \cdot 10^5$  Гц на приборе TESLA BM 570, в области температур  $190\text{-}430^\circ\text{C}$  в вакууме ( $\sim 1\text{ Па}$ ). Визуальные наблюдения процессов кристаллизации стекол с определением температуры ликвации проводили с помощью высокотемпературного микроскопа Zeiss MHO-2, оснащенного цифровой телекамерой с выводом на ЭВМ.

#### **Экспериментальные результаты и обсуждение.**

##### ***Фазовые равновесия в системах $\text{MO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ )***

Методом перекрещивающихся разрезов изучены фазовые взаимоотношения в системах  $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  в субсолидусной области. Изотермические сечения диаграмм состояния систем при  $600^\circ\text{C}$  представлены на рис. 1-3. Показано существование пяти новых соединений ( $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9\text{BaBi}_{11}\text{O}_{19}$ ), а также подтвердили существование трех ранее известных ( $\text{CaBiB}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrBiB}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBiBO}_4$ ). Построены политермические сечения (рис. 1-3), позволившие определить характер плавления новых тройных соединений (табл. 1).



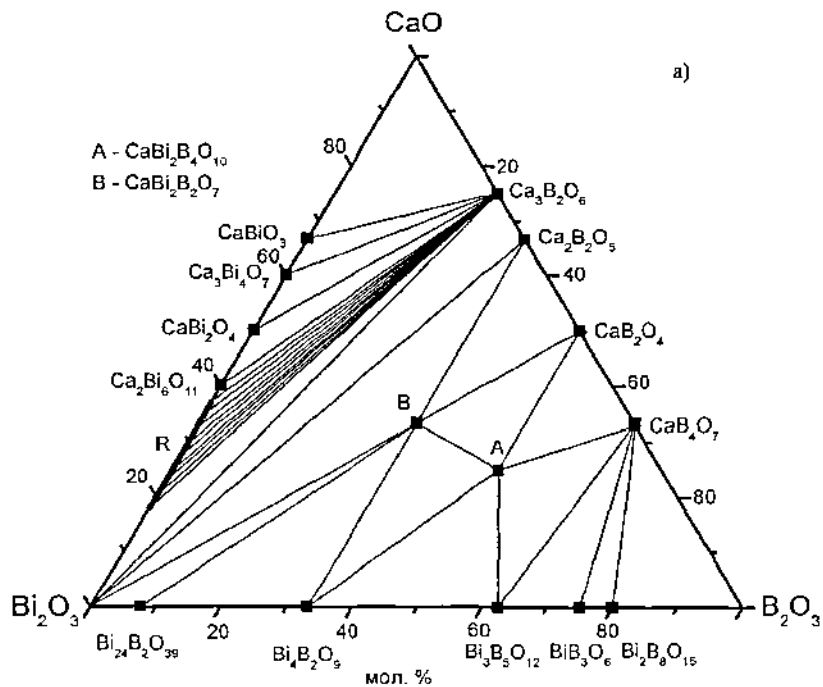
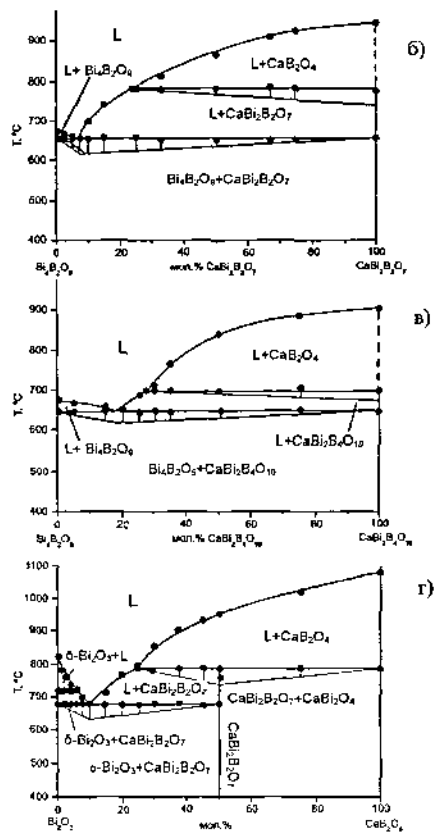


Рис. 1. Изотермическое сечение (а) и политермические сечения (б, в) системы CaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



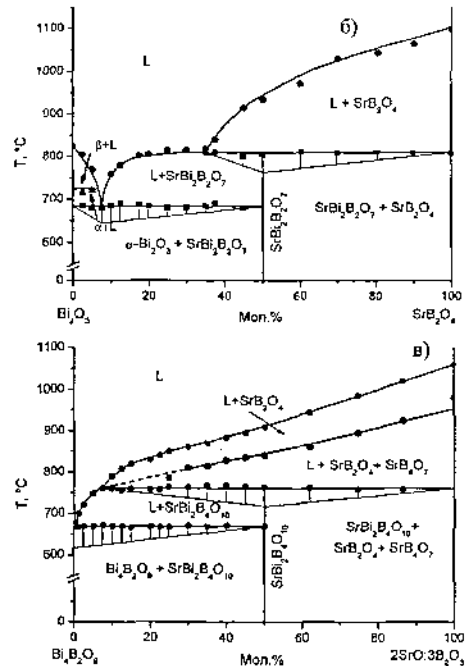
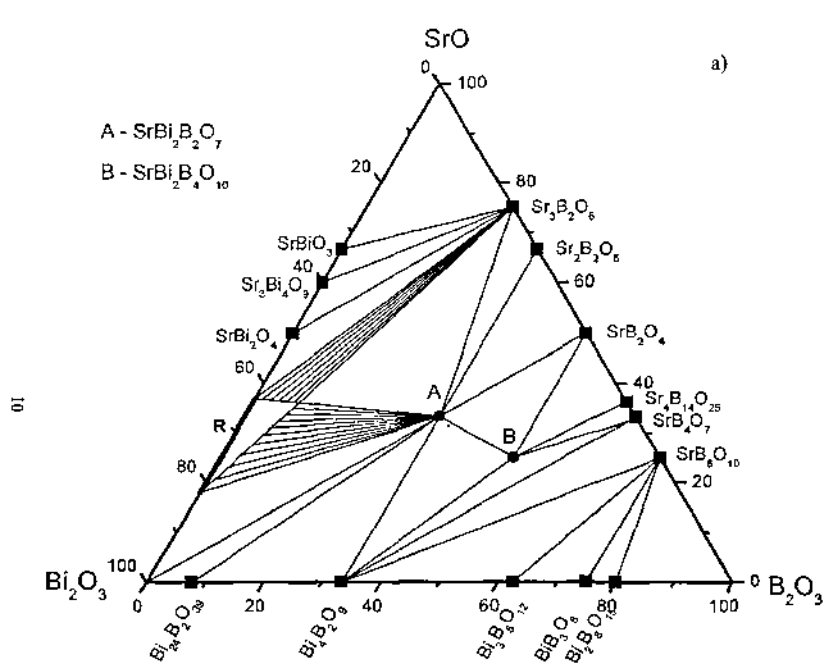


Рис. 2. Изотермическое сечение (а) и политермические сечения (б, в) системы  $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

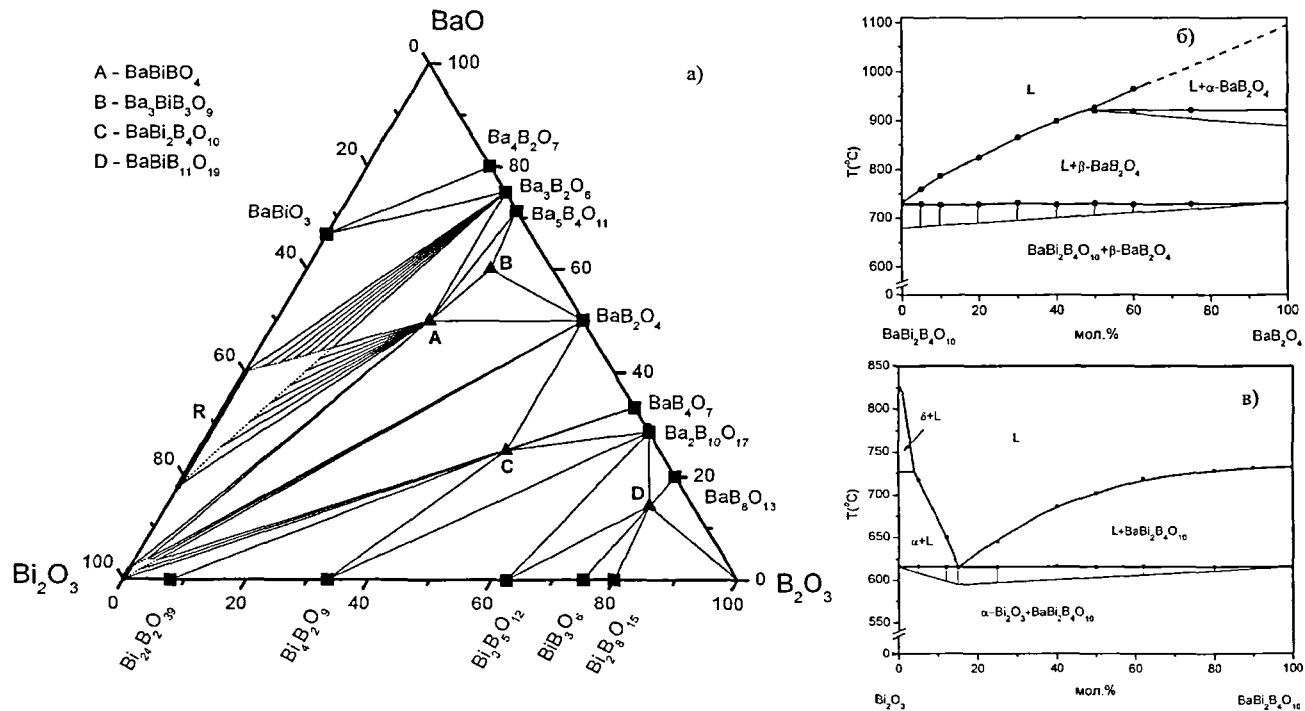


Рис. 3. Изотермическое сечение (а) и политермические сечения (б, в) системы BaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 1.

Характер плавления индивидуальных фаз, образующихся в системах  $\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и известные структурные данные

Фаза	Характер плавления	Структурные данные
$\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	инконгруэнт., $783 \pm 5^\circ\text{C}$	$Pna2_1$ , $a=8.9371$ , $b=5.4771$ , $c=12.5912 \text{ \AA}$ , $Z=4$ [1]
$\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$	инконгруэнт., $700 \pm 5^\circ\text{C}$	
$\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$	инконгруэнт., $805 \pm 5^\circ\text{C}$	$P6_3$ , $a=9.1404$ , $c=13.0808 \text{ \AA}$ , $Z=6$ [1]
$\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$	инконгруэнт., $760 \pm 5^\circ\text{C}$	
$\text{BaBiBO}_4$	инконгруэнт., $780 \pm 5^\circ\text{C}$	$Pna2_1$ , $a=0.5817$ , $b=9.6802$ , $c=5.1505 \text{ \AA}$ , $Z=4$ [2]
$\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$	фазовый переход при $850 \pm 5^\circ\text{C}$ инконгруэнт., $885 \pm 5^\circ\text{C}$	
$\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$	конгруэнт., $730 \pm 5^\circ\text{C}$	$P2_1/c$ , $a=10.150$ , $b=6.362$ , $c=12.485 \text{ \AA}$ , $\beta=102.87^\circ$ , $Z=4$ [3]
$\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$	конгруэнт., $807 \pm 5^\circ\text{C}$	

Анализ фазовых равновесий в системах  $\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с позиции кислотно-основных взаимодействий позволил объяснить особенности фазообразования в этих системах. Оксид бора относится к типичным кислотным оксидам и резко отличается по кислотно-основным свойствам от  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и оксидов щелочноземельных металлов. Вместе с тем, различие кислотно-основных свойств  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{MO}$  сравнительно невелико. Поэтому именно этот фактор определяет наличие тройных соединений в данных системах. Так как  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  является слабым основанием, то возрастание основных свойств в ряду  $\text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$  увеличивает вероятность образования соединений. Действительно в системе  $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  существуют четыре тройных соединения, в отличие от систем с  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$ , в которых удалось обнаружить по два соединения. Следует отметить, что в системе  $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ , в отличие от двойной системы  $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ , отсутствуют тройные соединения, содержащие  $\text{Bi}^{5+}$ . Это объясняется тем, что  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  является кислотным оксидом и таким образом, не взаимодействует с  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Методом спонтанной кристаллизации получены монокристаллы соединения  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  и исследована его структура. Показано, что она относится к

пр. гр.  $P \bar{1}$ , ( $a = 6.819$ ,  $b = 6.856$ ,  $c = 9.812 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96.09$ ,  $\beta = 109.11$ ,  $\gamma = 101.94$ ,  $Z = 2$ ,  $R=0,050$ ). Структуру  $\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$  (рис. 4а) можно представить в виде псевдослоев, состоящих из бесконечных висмут-кислородных цепей, соединенных через изолированные тетраборатные анионы  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$  (такой тип изолированного боратного аниона обнаружен впервые, рис. 4б). Два стронций-кислородных полиэдра, объединенные через общее ребро, заполняют пространство между псевдослоями, образованными  $\text{Bi-O}$  и  $\text{B-O}$  группами.

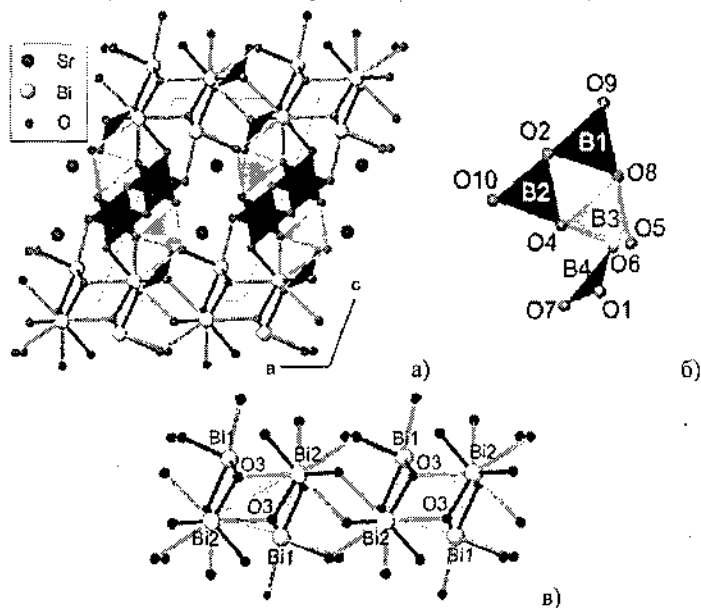
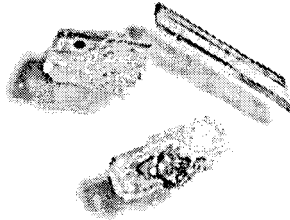
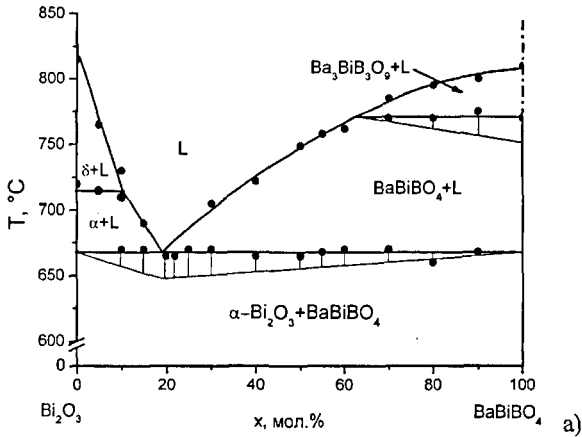


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры  $\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$  на плоскость  $ac$  (а), изолированный  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$  анион (б), фрагмент висмут-кислородной цепи (в)

Необходимо отметить, что, несмотря на то, что соединения  $\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$  и  $\text{BaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$  отвечают одинаковым соотношениям исходных оксидов, их структуры существенно отличаются. Это, по-видимому, связано с тем, что меньший по сравнению с барием ионный радиус стронция не позволяет организовать более симметричную структуру, аналогичную  $\text{BaBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}$ . Как видно из табл. 1, соединения,  $\text{MBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) также не являются изоструктурными. Это указывает на важную роль размерного фактора М-катионов в формировании структур соединений в рассматриваемых системах.

### Рост монокристаллов $BaBiVO_4$

Наиболее интересным с практической точки зрения среди новых соединений является  $BaBiVO_4$ . Предварительные исследования, проведенные Barbier [1] на поликристаллических образцах показали, что по величине эффективного нелинейно-оптического коэффициента он превосходит дигидрофосфат калия в пять раз. Тем не менее, монокристаллических образцов  $BaBiVO_4$  до сих пор получено не было.



б)

Рис. 5. Политермический разрез  $Bi_2O_3$ - $BaBiVO_4$  (а) и кристаллы  $BaBiVO_4$  (б)

Рост кристаллов боратов, как правило, осложняется высокой вязкостью расплава, его склонностью к стеклообразованию и расслаиванием расплава по удельному весу. Однако основные трудности выращивания кристаллов, относящихся к этой пространственной группе, связаны анизотропией скоростей роста, а также наличием полярной оси, способствующей двойникованию.

Была изучена ветвь кристаллизации  $\text{BaViVO}_4$  на разрезе  $\text{Vi}_2\text{O}_3$ - $\text{BaViVO}_4$  (рис. 5а) и проведены исследования, позволившие оптимизировать условия роста из раствора в расплаве. В результате выращены кристаллы  $\text{BaViVO}_4$ , из которых удалось выделить монокристаллические блоки размером  $10 \times 5 \times 3$  мм с гранями  $\{110\}$ ,  $\{001\}$  (рис. 5б).

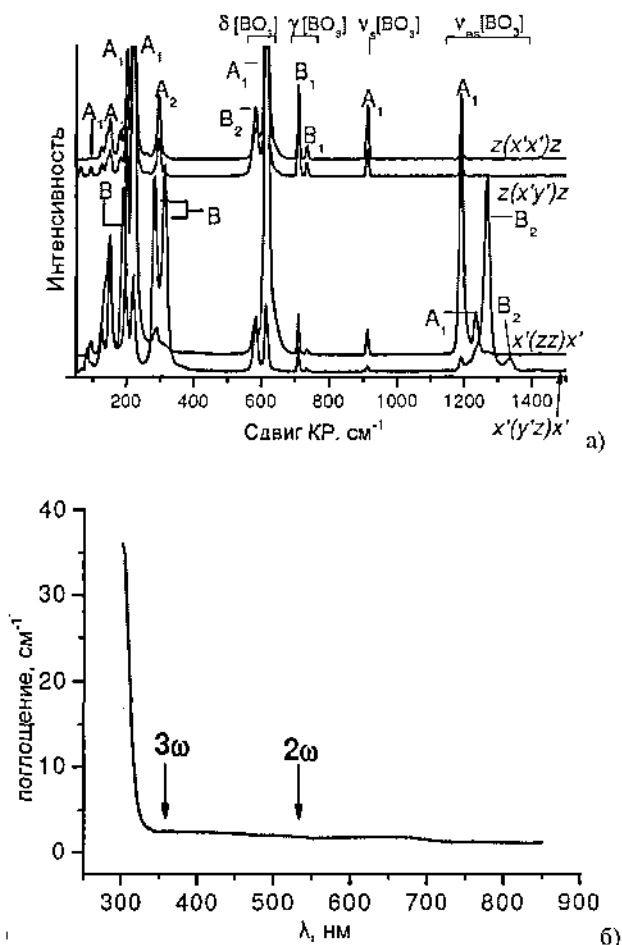


Рис. 6. КР-спектр (а) и спектр поглощения (б) кристаллов  $\text{BaViVO}_4$ .

Изучены колебательные и оптические спектры кристаллов (рис. 6). Необходимо отметить, что коротковолновая граница собственного поглощения света  $BaBiVO_4$  соответствует 310 нм, что позволяет получать с помощью этих кристаллов не только вторую, но и третью гармонику излучения Nd-лазера.

#### *Стеклообразование в системах $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$*

Показано, что системы  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) характеризуются широкими областями стеклообразования (рис. 7). Это позволяет варьировать состав и свойства стекол в широких пределах. Сравнение показывает, что с ростом радиуса иона в ряду  $Ca-Sr-Ba$  область стеклообразования в данных системах расширяется. Это может быть обусловлено ростом прочности связи  $M-O$ , а также снижением температуры ликвидуса. Наиболее устойчивые стекла получены в окрестностях тройных эвтектик на стабильных диаграммах систем  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$ .

Изучение локальной структуры методом ИК- и КР-спектроскопии показало (рис. 8), что стекла, независимо от состава, содержат сложные полиборатные анионы, образованные  $[BO_3]$  и  $[BO_4]$  группами, тогда как в кристаллических решетках соединений, образующихся в рассматриваемых системах в области  $< 50$  мол.%  $B_2O_3$ , атомы бора находятся исключительно в изолированных  $[BO_3]$  треугольниках. Кроме того, величина отношения  $[BO_3]/[BO_4]$  определяется соотношением исходных оксидов, но не зависит от щелочноземельного элемента.

По кривым ДТА (рис. 9) были определены физико-химические свойства стекол – температуры стеклования, кристаллизации и плавления, а также плотность и оптические константы. Установлены корреляционные зависимости, связывающие эти свойства с составом. Существенное влияние на характеристики стекол оказывает концентрация оксида висмута. С увеличением содержания  $Bi_2O_3$  возрастает плотность образцов, снижаются температуры стеклования и кристаллизации стекол (рис. 10). В то же время, температурные характеристики стекол слабо зависят от природы щелочноземельного элемента, демонстрируя незначительный рост в ряду  $Ba - Sr - Ca$ .



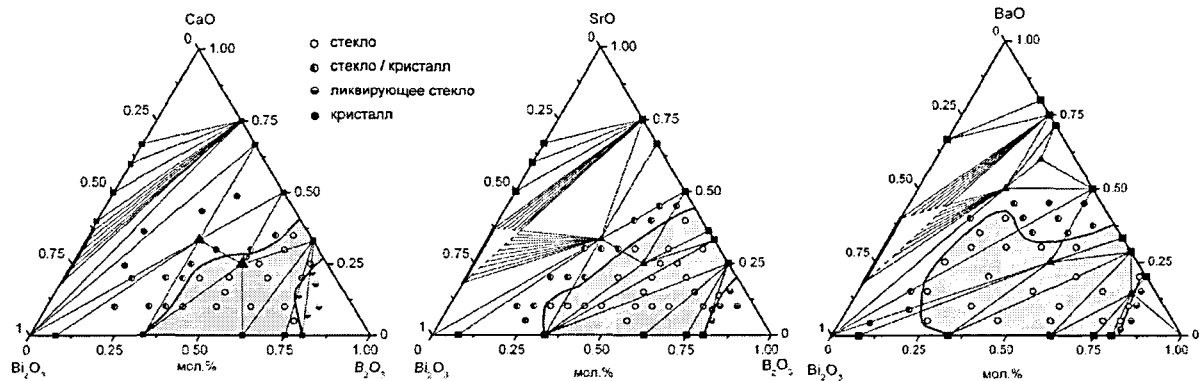


Рис. 7. Области стеклообразования систем  $MO-Bi_2O_3-B_2O_3$ . ( $M=Ca, Sr, Ba$ )

17

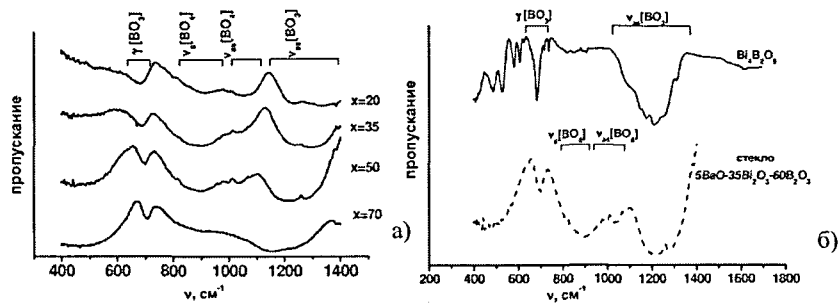


Рис. 8. Колебательные спектры стекол состава  $0.05BaO-xBi_2O_3-(0.95-x)B_2O_3$  – а; сравнение спектров стекла ( $x = 0.35$ ) со спектром близкого по составу соединения  $Bi_4B_2O_9$  – б.

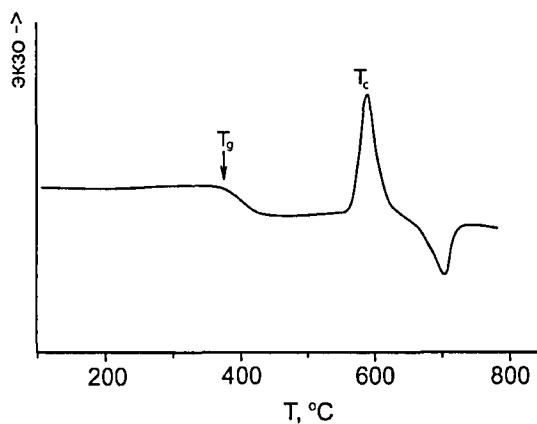


Рис. 9. Кривая ДТА стекла состава 30BaO-25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

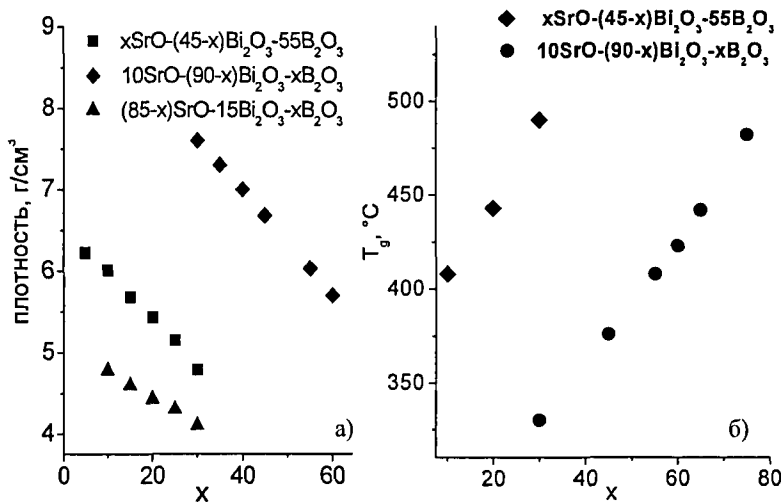


Рис. 10. Зависимости плотности (а) и температуры стеклования (б) стронций-висмут-боратных стекол от состава.

В зависимости от состава, полоса пропускания стекол меняется, захватывая спектральный диапазон 0.36-3.8 мкм (рис. 11а). С ростом концентрации висмута сильно возрастает показатель преломления стекол – от 1,6 до 2,4 (рис. 11б). Богатые висмутом стекла с показателем преломления, достигающим 2.4, могут найти применение в оптике видимого и ближнего ИК диапазона (0.5-3.8 мкм) как замена оптических керамик на основе ZnS (Иртран-2 и др.), позволяя, в отличие от последних, в широких пределах изменять показатель преломления. Стекла, обогащенные оксидом бора, характеризуются низкой дисперсией при относительно высоком значении показателя преломления. Разница показателей преломления на длинах волн 546 и 616 нм составляет 0.003. Такие стекла близки по свойствам к лантановым сверхтяжелым кронам, применение которых позволяет снизить aberrации высших порядков и уменьшить число линз в оптических системах. Преимуществом висмутовых стекол является низкая себестоимость их синтеза по сравнению с лантановыми. Изученные стекла устойчивы к действию влажной атмосферы и могут быть использованы без защиты поверхности.

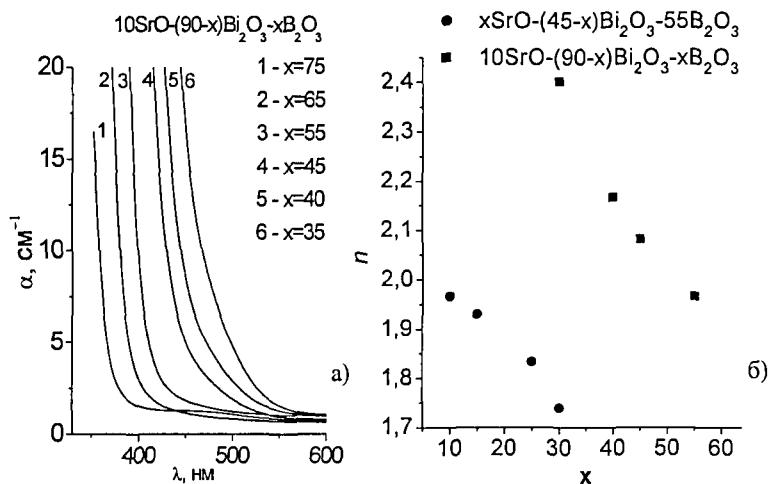


Рис. 11. Коротковолновый край поглощения (а) и показатели преломления стронций-висмут-боратных стекол различного состава.

Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . На примере стекол состава  $30\text{BaO}-25\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$  нами проведено изучение влияния  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

(0.1-10 мол.%) на их физико-химические и спектрально-люминесцентные характеристики. Показано, что при концентрации свыше 2 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  происходит изменение структуры полимерной сетки стекла, в результате чего повышается его устойчивость. Данная перестройка не касается локального окружения низкосимметричных европий-кислородных полиэдров, о чем свидетельствует анализ спектров люминесценции стекол. Установлено, что интенсивность люминесценции монотонно возрастает с концентрацией вплоть до 7 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Проведен анализ спектров люминесценции в соответствии с теорией Джадда – Оффельта (табл. 2). Большое значение параметра интенсивности  $\Omega_2$  ( $7.35 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ) свидетельствует о низкой симметрии локального окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , а также о высокой степени ковалентности связи  $\text{Eu}-\text{O}$ . Рассчитанные значения коэффициентов ветвления ( $\beta_R=0.697$ ) и сечения люминесценции ( $\sigma_{\text{Л}}=22.7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$ ) перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  указывают на его высокую лазерную эффективность в рассматриваемых стеклах. Изученные стекла обладают узкой полосой люминесценции ( $\sim 10 \text{ нм}$ ), большим временем затухания (1 мс), высоким показателем преломления ( $n = 1.8$ ). Таким образом, они являются перспективным материалом для создания эффективных красных люминофоров.

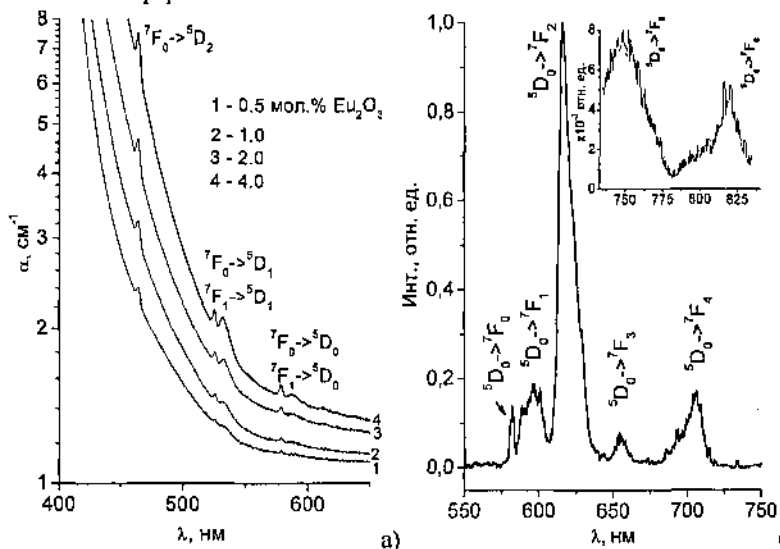


Рис. 12. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) барий-висмут боратных стекол, легированных  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2

Параметры люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ , рассчитанные в соответствии с теорией Джарда-Офельта

Переход	Энергия перехода, $\text{см}^{-1}$	$\frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_J)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$	$A_{\text{ед}}, \text{с}^{-1}$	$A_{\text{нд}}, \text{с}^{-1}$	$\beta_R$	$\sigma_{\text{II}} \times 10^{22}, \text{см}^2$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17182	0,16	0	0	0	0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16779	-	0	80.81	0.154	2.83
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16234	4.53	366.40	0	0.697	22.70
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	15267	0.26	0	0	0	0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14184	0.93	75.10	0	0.143	4.68
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	13351	0.080	0	0	0	0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	12210	0.044	3.54	0	0.007	0.32
$\Omega_2=7.35 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, \Omega_4=3.45 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2, \Omega_6=3.21 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2,$ $A_T(^5D_0)=525.86 \text{ с}^{-1}, \tau_R(^5D_0)=1.9 \text{ мс}, \eta=53 \%$						

Методом кристаллизации ликвидовавшего стекла возможно синтезировать образцы, отличающиеся тонкой зернистостью, однородностью размеров и распределения кристаллических зерен по объему стекла, отсутствием пор и дефектов. Этим методом впервые на основе систем  $\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) нами был осуществлен направленный синтез стеклокристаллических композитов. Показано, что наиболее эффективным активатором микроликвации в исследуемых системах является  $\text{KBF}_4$ . Изучено влияние добавок  $\text{KBF}_4$  на процесс микроликвации и физико-химические свойства стекол. Показано, что введение одноосновного соединения  $\text{KBF}_4$  приводит к разрыву и укорочению полимерных цепочек («разрыхлению» структуры стекла) и уменьшению вязкости расплава, что облегчает фазовое разделение в стеклообразном состоянии. Косвенным доказательством этого может служить существенное уменьшение плотности закаленных стекол при введении  $\text{KBF}_4$ . Определены оптимальные концентрации  $\text{KBF}_4$ . Изучено влияние условий термообработки на состав кристаллизующихся фаз. На примере стекол состава  $0.05\text{MO}-0.70\text{Bi}_2\text{O}_3-0.25\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) синтезированы композиты, содержащие равномерно распределенные по объему стеклообразной матрицы кристаллиты фазы на основе  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с размерами  $\sim 7$  нм (по данным РФА и ПЭМ).

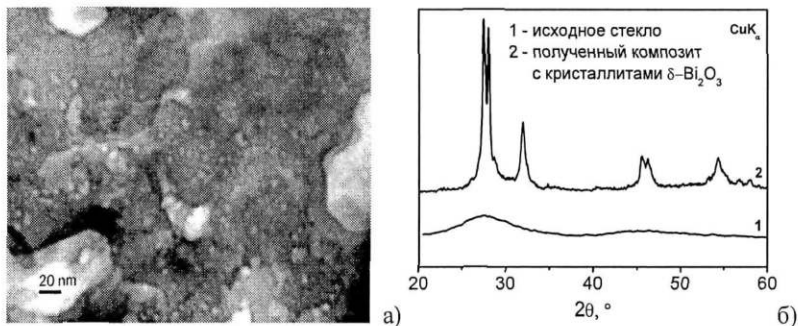


Рис. 13. Микроструктура (а) и дифрактограммы нанокompозита на основе стекла состава  $0.05\text{SrO}-0.70\text{Bi}_2\text{O}_3-0.25\text{B}_2\text{O}_3$  (б).

Электрофизические измерения показали ионный характер электропроводности синтезированных композитов в интервале температур  $190-420^\circ\text{C}$ . Полученные значения электропроводности и энергии активации не зависят от природы щелочноземельного элемента в ряду Ca-Sr-Ba и сопоставимы с известными литературными данными для керамических образцов анионных проводников  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

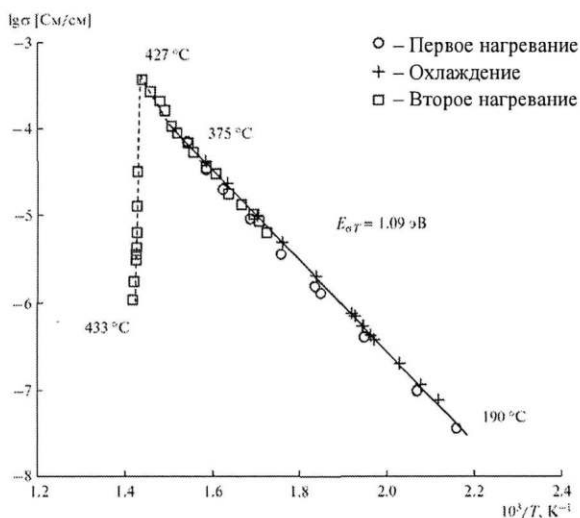


Рис. 14. Зависимость электропроводности нанокompозита на основе стекла состава  $0.05\text{SrO}-0.70\text{Bi}_2\text{O}_3-0.25\text{B}_2\text{O}_3$ , от температуры.

## Выводы

1. Методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в тройных системах  $MO-Vi_2O_3-V_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ), в результате чего: впервые обнаружено пять тройных соединений  $CaVi_2V_4O_{10}$ ,  $SrVi_2V_4O_{10}$ ,  $Va_3ViV_3O_9$ ,  $VaVi_2V_4O_{10}$ ,  $VaViV_{11}O_{19}$  и подтверждено существование трех -  $CaVi_2V_2O_7$ ,  $SrVi_2V_2O_7$  и  $VaViVO_4$ . Построены изотермические сечения диаграмм стабильного равновесия тройных систем в субсолидусной области ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) и политеермические разрезы  $Vi_4V_2O_9-CaVi_2V_4O_{10}$ ,  $Vi_2O_3-CaV_2O_4$ ,  $Vi_4V_2O_9-CaVi_2V_2O_7$ ,  $Vi_2O_3-SrV_2O_4$ ,  $Vi_4V_2O_9-2SrO \cdot 3V_2O_3$ ,  $Vi_4V_2O_9-VaVi_2V_4O_{10}$ ,  $VaVi_2V_4O_{10}-VaV_2O_4$ ,  $Vi_2O_3-VaViVO_4$ ,  $Vi_2O_3-VaV_2O_4$ . Определен характер плавления новых соединений. Показано, что  $VaVi_2V_4O_{10}$  и  $VaViV_{11}O_{19}$  плавятся конгруэнтно при  $730$  и  $807\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно.  $CaVi_2V_2O_7$ ,  $CaVi_2V_4O_{10}$ ,  $SrVi_2V_2O_7$ ,  $SrVi_2V_4O_{10}$ ,  $VaViVO_4$ ,  $Va_3ViV_3O_9$  плавятся неконгруэнтно при  $783$ ,  $700$ ,  $805$ ,  $760$ ,  $780$ ,  $885\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно. Соединение  $Va_3ViV_3O_9$  испытывает полиморфный переход при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Прослежено влияние природы щелочноземельного катиона на особенности фазообразования в изученных системах.
2. Методом спонтанной кристаллизации синтезированы и структурно охарактеризованы кристаллы  $SrVi_2V_4O_{10}$ . Установлено, что соединение относится к пр.гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.819$ ,  $b = 6.856$ ,  $c = 9.812\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96.09$ ,  $\beta = 109.11$ ,  $\gamma = 101.94\text{ }^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0,050$ . Структура  $SrVi_2V_4O_{10}$  содержит новый тип изолированного тетраборатного аниона  $[V_4O_9]^{6-}$ .
3. Оптимизированы условия роста нового нелинейно-оптического кристалла  $VaViVO_4$  и методом выращивания из раствора в расплаве  $Vi_2O_3$  впервые синтезированы монокристаллические образцы размером до  $10 \times 5 \times 3$  мм. Изучены оптические и колебательные спектры выращенных кристаллов.
4. Показано, что системы  $MO-Vi_2O_3-V_2O_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) характеризуются широкими областями стеклообразования, что позволяет варьировать состав и свойства стекол в широких пределах. Составы наиболее устойчивых стекол соответствуют областям равновесных фазовых диаграмм с наименьшими температурами ликвидуса. Исследованы локальная структура, физико-химические и оптические свойства стекол и выявлены корреляционные зависимости, связывающие их с составом. Установлено, что наиболее существенное влияние на свойства оказывает концентрация

полупрозрачного оксида висмута. С увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  возрастает плотность ( $d = 3,5-8,0 \text{ г/см}^3$ ), снижаются температуры стеклования ( $T_g = 580-330 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и кристаллизации ( $T_c = 680-400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) стекол, повышается показатель преломления от 1,6 до 2,2 ( $\lambda=532 \text{ нм}$ ), край поглощения смещается в длинноволновую область (360-480 нм).

5. Синтезированы барий-висмут-боратные стекла с добавками  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (0,1-7,0 мол.%). Изучено влияние легирования на физико-химические характеристики стекол и их локальную структуру. Исследованы их оптические и спектрально-люминесцентные характеристики и в соответствии с теорией Джала-Оффелта рассчитаны параметры интенсивности, вероятности спонтанного излучения, радиационное время жизни, коэффициенты ветвления, квантовый выход люминесценции и сечения вынужденного излучения для переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ .
6. Используя явление микроликвации, впервые осуществлен направленный синтез стеклокристаллических композитов на основе систем  $\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Показано, что эффективным активатором микроликвации в данных системах является  $\text{KBF}_4$ . Установлено влияние добавок  $\text{KBF}_4$  на процесс микроликвации и физико-химические свойства стекол. Получены композиты, содержащие равномерно распределенную по объему стеклообразной матрицы кристаллическую фазу на основе  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  с размером кристаллитов  $\sim 7 \text{ нм}$ . Величины электропроводности ( $2 \times 10^{-4} \text{ См/см}$  при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и энергии активации (1,1 эВ) нанокompозитов сопоставимы с известными данными для керамических образцов анионных проводников  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

#### Цитируемая литература

1. Barbier J., Cranswick L.M.D. The non-centrosymmetric borate oxides,  $\text{Mbi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) // J. Solid State Chem. 2006. V.179. P. 3958-3964.
2. Barbier J., Pcnin N., Denoyer A., Cranswick L.M.D.  $\text{BaBiBO}_4$ , a novel non-centrosymmetric borate oxide // Solid State Sci. 2004. V.7. N 9. P. 1055-1061.
3. Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Filatov S.K., Egorysheva A.V., Kargin Y.F. Preparation, crystal structure and thermal expansion of a new bismuth barium borate,  $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  // J. Solid State Chem. 2007. V.180. N 2. P. 596-603.



## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Егорышева А.В., Скориков В.М., Володин В.Д., Мыслицкий О.Е., Каргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системе  $\text{BaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 12. С. 2078-2082.
2. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Бораты кальция-висмута в системе  $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 1. С.76-81.
3. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Стеклообразование в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$  // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С.1392-1402.
4. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Egorysheva A.V., Kozin M.S., Volodin V.D., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of a novel oxoborate  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  // J. Solid State Chem. 2009. V.182. P. 1260-1264.
5. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Фазовые равновесия в системе  $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  в субсолидусной области // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1891-1895.
6. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М., Юрков Г.Ю., Сорокин Н.И. Синтез нанокompозитов на основе  $\text{MO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) стекол // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С.495-500.
7. Rafailov P.M., Egorysheva A.V., Milenov T.I., Volodin V.D., Avdeev G.V., Titorenkova R., Skorikov V.M. and Gospodinov M.M. Synthesis, Growth and Optical Spectroscopy Studies of  $\text{BaBiBO}_4$  and  $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  Crystals // Appl. Phys. B (Lasers and Optics). 2010. V. 101. P. 185-192.
8. Скориков В.М., Егорышева А.В., Володин В.Д. Физико-химический анализ висмут-боратных систем для синтеза новых функциональных материалов // В кн. Современные проблемы общей и неорганической химии. М. 2009. 648 с.
9. Егорышева А.В., Дудкина Т.Д., Володин В.Д., Демина Л.И. Изучение висмут боратных стекол в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$  // Труды научной сессии МИФИ. Москва. 2007. Т. 15. С.29-31.
10. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Skorikov V.M. Synthesis of novel bismuth calcium borates // Book of abstracts Int. conf. "Crystal Materials'2007". Kharkov. Ukraine. 2007. P.102.
11. Володин В.Д., Егорышева А.В., Скориков В.М. Синтез нанокompозитов на основе ликвирующих стекол // Сб. тез. докладов VIII Межд. конф.

«Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», г. Кисловодск, 2008. С.23-25.

12. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Sorokin N.I., Skorikov V.M. Electrical conductivity of Sr-Bi-B-O nanocrystalline glass-ceramic // Сб. тез. докладов 5 Межд. конф. «Функциональные Материалы» ICFM' 2009 Крым. Украина. 2009. С.392.
13. Егорышева А.В., В.Д.Володин, Миленов Т, Рафаилов П., Скориков В.М., Костова Б.В. Рост нелинейно-оптических монокристаллов  $BaBiVO_4$  // Сб. тез. докладов IX Межд. конф. «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии» г. Кисловодск, 2009. С. 90-92.
14. Макашов М.Д., Володин В.Д., Дудкина Т.Д., Егорышева А.В. Свойства стекол на основе  $SrO-B_2O_3-V_2O_5$ . // Научная секция НИЯУ МИФИ-2010 XIII Междунар. телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука». Тезисы докладов. Т.3. С. 69-70.
15. Егорышева А.В., Володин В.Д. Фазовые равновесия в системах  $MO-Bi_2O_3-V_2O_5$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ) и новые функциональные материалы на их основе. // Тезисы докладов Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Пермь, 2010. С. 164.

### Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. А.В. Егорышевой за внимательное руководство и постоянную помощь на всех этапах выполнения работы. Автор приносит искреннюю благодарность заведующему лабораторией д.х.н., проф. В.М.Скорикову, а также всем сотрудникам лаборатории физико-химического анализа оксидов, оказавшим содействие в выполнении данного исследования. Проведение ряда экспериментов стало возможным благодаря сотрудничеству с коллегами из различных научных центров. Автор благодарит доктора Теодора Миленова, доктора Петра Рафаилова, доктора Марина Господинова (ИФТТ БАН, Болгария), д.х.н. Р.С. Бубнову (ИХС РАН), д.х.н., проф. С.К. Филатова (С-ПбГУ), д.х.н. Г.Ю. Юркова (ИМЕТ РАН), д.ф.-м.н. А.А. Чистякова (МИФИ), к.х.н. Н.И. Сорокина (ИК РАН), к.х.н. Л.И. Демину (ИОНХ РАН).

Подписано в печать: 10.11.2010

Заказ № 4491 Тираж - 75 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)