

*На правах рукописи*

**Афони́на Людмила Петро́вна**

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СИСТЕМ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА НА ОСНОВЕ  
ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, САМАРИЯ**

Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар - 2005

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Кубанского государственного технологического университета

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Боковикова Татьяна Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Данилин Вадим Николаевич  
кандидат химических наук, доцент  
Буков Николай Николаевич

Ведущая организация: Самарский государственный университет

Защита диссертации состоится «08» декабря 2005г. в 12<sup>00</sup> в ауд.231 на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 в Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГУ по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Автореферат разослан «03» ноября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
канд. хим. наук, доцент



Н.В.Киселева

2007-4  
284

2337505  
3

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Современной тенденцией развития неорганической химии является не только синтез и изучение новых химических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), но и создание на их основе функциональных материалов с определенным комплексом физико-химических свойств.

В связи с этим большое внимание уделяется изучению сложных оксидов со структурой граната, что вызвано несколькими причинами. Во-первых, кристаллы синтетических гранатов состава  $R_3M_5O_{12}$  ( $R$  – ионы РЗЭ и  $Y$ ,  $M$  –  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и т.д.) обладают особыми механическими, тепловыми, магнитными, оптическими свойствами, что позволяет широко использовать их в качестве активных элементов твердотельных лазеров и в современных магнитооптических устройствах. Во-вторых, изоморфное замещение катионов  $R^{3+}$ ,  $M^{3+}$  в кристаллической решетке граната дает возможность изменять свойства этих материалов в широких пределах, что значительно расширяет области их применения. Большой интерес для физики и химии твердого тела представляет изучение концентрационных зависимостей физических и физико-химических свойств замещенных гранатов.

Рентгенографическим анализом установлено, что для всех РЗЭ невозможно образование хромитов со структурой граната, однако ион хрома  $Cr^{3+}$  является одним из перспективных ионов заместителей и может использоваться в качестве активатора лазерных сред.

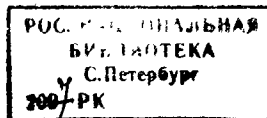
В связи с этим, исследование сложных оксидов со структурой граната на основе  $Fe$ ,  $Al$ ,  $Cr$  и РЗЭ – важный этап в создании техники нового поколения. В качестве иона РЗЭ нами был выбран ион  $Sm^{3+}$ , т. к. в литературе имеются противоречивые данные о механизме образования ферритов и алюминатов самария и температурам, при которых они образуются.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с координационным планом РАН по теме «Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов. Разработка новых путей синтеза и исследования физико-химических свойств систем на основе оксидов и гидроксидов».

**Цель работы.** Синтез и физико-химическое исследование систем со структурой граната на основе гидроксидов железа, хрома и самария.

При этом ставились задачи:

1. Изучить влияние условий синтеза на механизм образования граната в системе совместно осажденных гидроксидов (СОГ)  $Sm(OH)_3$ - $Fe(OH)_3$  при мольном соотношении компонентов 3:5. Провести физико-химическое исследование данной системы.



2. Определить условия образования и установить физико-химические свойства замещенных ферритов-гранатов в системах  $\text{COF } (3-x)\text{Sm}(\text{OH})_3 - x\text{Nd}(\text{OH})_3 - 5\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $x=0-1$ ) и  $3\text{Sm}(\text{OH})_3 - (5-y)\text{Fe}(\text{OH})_3 - y\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $y=0-3$ ).

3. С позиции метода кластерных компонентов (МКК) объяснить влияние природы ионов-заместителей на параметры кристаллической решетки, максимумы полос поглощения ИК-спектров и магнитные свойства замещенных ферритов-гранатов.

4. Экспериментально проверить влияние условий синтеза на физико-химические свойства системы  $\text{COF } \text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_3$  и возможности образования гранатов в системе  $\text{COF } 3\text{Sm}(\text{OH})_3 - x\text{Cr}(\text{OH})_3 - (5-x)\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $x=2$ ).

**Научная новизна работы.** Установлен механизм образования феррита-граната самария в системе  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_3$  (3.5). Показано, что формирование феррита-граната в ней идет через промежуточную фазу со структурой перовскита. Экспериментально установлено, что в системе  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_3$  (3.5) конечным продуктом взаимодействия является хромит самария со структурой перовскита, однако при замещении хрома на алюминий может образовываться хромито-алюминат самария со структурой граната. При этом хром может входить в гранатовую структуру в количестве не более двух атомов, т.е. занимать только октаэдрические положения. Впервые методом совместного осаждения гидроксидов получены замещенные ферриты-гранаты в системах  $(3-x)\text{Sm}(\text{OH})_3 - x\text{Nd}(\text{OH})_3 - 5\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $x=0-1$ ) и  $3\text{Sm}(\text{OH})_3 - (5-y)\text{Fe}(\text{OH})_3 - y\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $y=0-3$ ) и изучены их свойства. С помощью метода кластерных компонентов дан анализ концентрационных зависимостей параметров кристаллических решеток, пиков полос поглощения ИК-спектров и магнитных моментов гранатов состава:  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0-1$ ) и  $\text{Sm}_3\text{Al}_y\text{Fe}_{5-y}\text{O}_{12}$  ( $y=0-3$ ). Определено, что образец состава  $\text{Sm}_3\text{Al}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{12}$  имеет максимальное значение магнитного момента.

С помощью полученных экспериментальных данных и метода кластерных компонентов изучены изоморфные замещения в различных по координации позициях гранатовой структуры. Установлено, что неодим занимает додекаэдрические, алюминий - преимущественно тетраэдрические позиции, хром - октаэдрические позиции в кристаллической решетке граната.

Показано, что в результате использования метода СОГ температура синтеза полученных гранатов может быть снижена на 300-400<sup>0</sup>С по сравнению с получением их твердофазным синтезом из смеси оксидов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1 Результаты анализа физико-химических свойств замещенных гранатов с помощью метода кластерных компонентов.

2. Экспериментальные результаты физико-химического исследования систем на основе СОГ  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  с гранатовым соотношением компонентов (3:5).

3. Рекомендации по практическому применению полученных ферритов-гранатов

**Практическая значимость работы.** Синтезированный феррит-гранат самария и замещенные ферриты на его основе могут быть использованы в качестве магнитных материалов. Среди полученных методом СОГ замещенных ферритов-гранатов выявлен образец состава  $\text{Sm}_3\text{Al}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{12}$ , имеющий максимальное значение магнитного момента насыщения. В связи с этим, добавки алюминия можно использовать для увеличения магнитных свойств ферритов-гранатов РЗЭ с собственными магнитными моментами.

С помощью метода кластерных компонентов интерпретированы концентрационные зависимости параметров кристаллических решеток полученных замещенных гранатов. Это позволяет рассчитывать параметры подложек, на которые осаждают эпитаксиальные гранатовые пленки.

Результаты, полученные в настоящей работе, применяются при чтении лекций студентам химико-технологического факультета КубГТУ по спецкурсам.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на 5-й Международной конференции молодых ученых и студентов (Самара, 2004); XXXI научной конференции студентов и молодых ученых ВУЗов Южного федерального округа (Краснодар, 2004, 2005); научной конференции с международным участием «Развитие научно-технической и инновационной деятельности высшей школы» (Тунис, 2005); III научной конференции с международным участием «Современные наукоемкие технологии» (Египет, 2005).

**Публикации.** Основное содержание работы отражено в 9 публикациях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (118 наименований). Работа изложена на 107 страницах машинописного текста, содержит 23 рисунка и 17 таблиц.

## Основное содержание работы

Во введении отражена актуальность темы исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе, посвященной литературному обзору, рассмотрены основные методы получения гранатов, методы исследования их структуры и свойств.

Обсуждены вопросы зависимости свойств гранатов от их состава, структуры, условий и методов получения. Рассмотрены возможности использования метода кластерных компонентов (МКК) для интерпретации концентрационных зависимостей физико-химических свойств гранатов. В заключение литературного обзора дано обоснование выбора объектов исследования, методов их синтеза и физико-химического анализа.

Во второй главе приводится методика синтеза гранатов из систем совместно осаждаемых гидроксидов  $R(OH)_3-M(OH)_3$  ( $R-Sm, Nd, M-Fe, Al, Cr$ ), взятых в мольном соотношении 3:5 с последующей термообработкой. Осаждение гидроксидов проводили непрерывным способом. Суть этого метода состоит в непрерывном сливании солей металлов и осадителя в заданный объем растворителя при непрерывном перемешивании и постоянном контроле pH. Скорость сливания растворов по каплям в объем растворителя регулируют таким образом, чтобы каждая новая капля попадала в уже перемешанный раствор во избежание местных пересыщений.

Использование этого способа позволяет, во-первых, соблюдать стехиометрическое соотношение компонентов в системе  $R(OH)_3-M(OH)_3$ ; во-вторых, не допуская местных пересыщений и избытка одного из реагентов во время синтеза уменьшить вероятность образования промежуточных фаз; в-третьих, получать гомогенную смесь гидроксидов, что снижает температуру синтеза гранатов при дальнейшей термообработке гидроксидов.

С целью изучения термической устойчивости систем гидроксидов, установления температурных интервалов существования фаз, а также для установления свойств образцов, полученных при термообработке СОГ, использовали термогравиметрический, рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный анализы, ИК-спектроскопию, а также метод определения магнитной восприимчивости веществ.

В третьей главе проанализированы экспериментальные данные по изучению систем гидроксидов  $R(OH)_3-M(OH)_3$  ( $R-Sm, Nd, M-Fe, Al, Cr$ ) (3:5) с позиции метода кластерных компонентов.

**Синтез и исследование СОГ  $Sm(OH)_3-Fe(OH)_3$  (3:5).** Соосаждение гидроксидов проводили из 1н растворов нитратов самария и железа, добавляя в качестве осадителя 4% раствор гидроксида аммония. Процесс проводили при температурах 25 и 50<sup>0</sup> С, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и контроле pH. Соотношение компонентов составляло 3:5; pH осаждения - 9,6 – 10,5. Скорость сливания реагентов 2-3 мл/мин. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, после чего тщательно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат-ионы и высушивали при комнатной температуре. Для определения термической устойчивости и температурных интервалов существования фаз проведен дифференциально-термический анализ СОГ. Анализ проводили на дериватографе OD – 103 «МОН» (скорость нагрева 10-11,5<sup>0</sup>С/мин, масса навески 200-400 мг). В результате исследования было установлено, что термолиз СОГ протекает по схеме удаление неструктурной воды → удаление структурной воды (разложение гидроксидов) → взаимодействие и кристаллизация продуктов термолиза.

На дериватограммах СОГ самария и железа наблюдаются два эндо- и один экзоэффект (рис. 1). В интервале 25-220° С происходит удаление неструктурной воды. Дегидратация гидроксида самария (III) и α-оксигидроксида железа (III) происходит в температурном интервале 320-500° С Экзоэффект на ДТА-кривой с максимумом при 680°С обусловлен кристаллизацией перовскита  $\text{SmFeO}_3$  (рис. 1).

Для идентификации полученных соединений и продуктов их термолитиза проведен рентгенофазовый анализ на установке HZG – 4В (производство фирмы «Карл-Цейс-Иена»), с автоматической записью кривых распределения интенсивности и скоростью съемки 6°/мин и 2°/мин Установлено, что образцы, прокаленные до температуры 600°С, рентгеноаморфны Анализ рентгенограмм образцов, прокаленных при температуре 680 °С течение двух часов, показал, что в данных условиях образуются соединения со структурой перовскита.

При дальнейшем прокаливании образцов в температурном интервале 1000 – 1115°С на рентгенограммах появляются линии, характерные, не только для перовскитов, но и для гранатов. При 3-часовом прокаливании образцов (1115°С) отмечены полосы, характерные только для феррита граната самария  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Параметры кубической решетки феррита-граната самария хорошо согласуются с литературными данными.

Параллельно был проведен анализ систем Sm (III) – Fe(III) при температурах 680°С и 1115° С на рентгенофлуоресцентном энерго-дисперсионном спектроанализаторе ЕД-20000 производства фирмы «Оксфорд» Данный анализ подтвердил, что при температуре 680°С образуется перовскит  $\text{SmFeO}_3$  а при температуре 1115°С – гранат  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

В связи с тем, что в результате СОГ образуются соединения, имеющие аморфную структуру, для выяснения вопроса о том, происходит ли взаимодействие между гидроксидами в процессе осаждения или оно имеет место лишь при термолитизе, нами был проведен ИК-спектроскопический анализ.

Съемку ИК-спектров проводили на спектрометре SPECORD 75-IR в диапазоне 400 – 4000  $\text{см}^{-1}$ . Образцы готовили при комнатной температуре в тонком слое вазелиново-

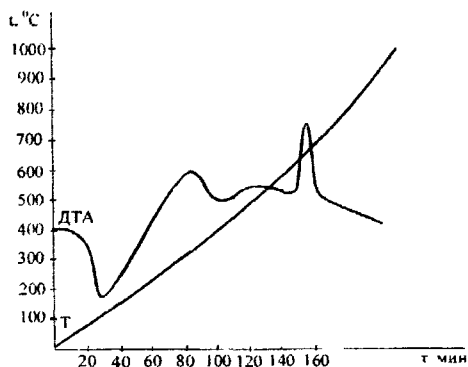


Рис. 1. ДТА-кривая дериватограммы СОГ  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_3$  (3.5)

го масла. Были сняты ИК-спектры свежеприготовленных образцов и подвергнутых термической обработке при температурах  $140^{\circ}\text{C}$ ,  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $680^{\circ}\text{C}$  и  $1115^{\circ}\text{C}$ .

Анализ полученных данных показал, что ИК-спектры свежесозданных образцов, полученных из водных растворов, имеют полосы поглощения при  $3650\text{--}3300$ ,  $1640$ ,  $1380$ ,  $1520\text{ см}^{-1}$  и  $640\text{--}420\text{ см}^{-1}$ . Широкая полоса поглощения при  $3650\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями гидроксидов; полоса при  $1640\text{ см}^{-1}$  – характерна для деформационных колебаний воды; полосы при  $1380$  и  $1520\text{ см}^{-1}$  вызваны деформационными колебаниями М - ОН – групп, полосы в низкочастотной области интерпретированы как колебания связи металл-кислород. Прокаливание осадков при температурах соответствующих эффектам на дериватограммах приводит к исчезновению валентных и деформационных колебаний молекул воды. Вначале незначительно уменьшаются, а затем исчезают валентные и деформационные колебания М - О - Н групп, и усиливается интенсивность полос колебаний Me - O. Для образцов гидроксидов, прокаленных при температуре  $680^{\circ}\text{C}$ , появляются полосы при  $520$  и  $535\text{ см}^{-1}$ , характерные для перовскитов. У образцов, прокаленных при температуре  $1115^{\circ}\text{C}$ , наблюдаются полосы поглощения при  $545$  и  $585\text{ см}^{-1}$ , которые приписываются колебаниям групп  $\text{FeO}_4$  в кристаллической решетке граната.

Установление полос деформационных колебаний гидроксильных групп у всех образцов СОГ, независимо от условий получения, позволяет утверждать, что при соосаждении гидроксиды не взаимодействуют, а осаждаются в раствор в виде истинных гидроксидов. Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты, полученные методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа.

Таким образом, установлено, что образование феррита-граната самария  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  протекает через стадию образования ортоферрита  $\text{SmFeO}_3$  со структурой перовскита. Метод совместного осаждения позволяет снизить температуру синтеза граната  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  на  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$  по сравнению с получением его из смеси оксидов.

**Синтез и исследование СОГ  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  -  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  -  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .** Известно, что феррогранаты образуются только в тех случаях, когда ионный радиус редкоземельного иона не превышает  $1,14\text{ \AA}$ , т. е. только в случае  $R = \text{Sm} - \text{Lu}$ . Исключением является неодим -  $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  может быть синтезирован при высоком давлении, при обычных условиях неодим может замещать другие РЗЭ в ферритах-гранатах. Представляло интерес изучение условий образования гранатов в системе СОГ:  $(3-x)\text{Sm}(\text{OH})_3 - x\text{Nd}(\text{OH})_3 - 5\text{Fe}(\text{OH})_3$ , где  $x=0 - 1$ , а также возможности изоморфного замещения додекаэдрических позиций в этой структуре.

Дериватограммы образцов СОГ самария, неодима и железа, аналогичны дериватограмме СОГ  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Отличие заключается только в постепенном увеличении температур экзотермических эффектов продуктов кристаллизации системы совместно осаж-



денных гидроксидов  $(3-x)Sm(OH)_3 \cdot xNd(OH)_3 \cdot 5Fe(OH)_3$ , где  $x = 0 - 1$  (табл 1). Из таблицы 1 видно, что температуры образования неодим-содержащих ферритов-гранатов также выше температур образования незамещенного феррита-граната самария. Это может быть связано с большей энергией связи катионов  $Nd^{3+}$  в полимерном каркасе полученных осадков и соответственно затруднением процесса дегидратации и упорядочения расположения ионов в решетке.

Для установления условий образования гранатов образцы прокаливали при различных температурах, а затем проводили рентгенофазовый анализ. По данным РФА, установлено, что в температурном интервале  $700 - 780^\circ C$  образуются соединения перовскитовой структуры  $Sm(Nd)FeO_3$  (табл. 1), при  $1115 - 1350^\circ C$  в продуктах прокаливания присутствуют две фазы – перовскит и гранат. Однородные гранаты образуются при прокаливании исследуемых составов при температурах  $t_2^\circ C$  в течение 3 часов (табл. 1).

Таблица 1

Температуры максимумов экзотермических эффектов  $t_1$  СОГ состава  $(3-x)Sm(OH)_3 \cdot xNd(OH)_3 \cdot 5Fe(OH)_3$ , и  $t_2$  образования гранатов

Значения $x$	0	0,3	0,5	0,7	1
$t_1(^\circ C)$	680	710	740	760	780
$t_2(^\circ C)$	1115	1160	1220	1290	1350

Из сопоставления полученных данных можно сделать вывод об однотипности механизма образования феррогранатов в системах совместно осажденных гидроксидов  $3Sm(OH)_3 \cdot 5Fe(OH)_3$  и  $(3-x)Sm(OH)_3 \cdot xNd(OH)_3 \cdot 5Fe(OH)_3$ , где  $x=0 - 1$ ; в обоих случаях наблюдается ступенчатое протекание процесса с образованием промежуточного соединения перовскитовой структуры.

С целью изучения возможности изоморфного замещения в додекаэдрических узлах кристаллической решетки граната, на основе полученных рентгенографических данных установили значения параметра кристаллических решеток  $a_{жсп}$  кубической элементарной ячейки для всех полученных гранатов следующих составов:  $(Sm_{3-x}Nd_x)Fe_5O_{12}$ , где  $x=0 - 1$ . Погрешность определения  $a_{жсп}$  составляла  $\pm 0,004 \text{ \AA}$ . Полученные экспериментальные значения сравнивали с рассчитанными  $a_{рвсч}$  с помощью метода кластерных компонентов (МКК) (табл.2).

Метод кластерных компонентов (МКК), разработанный Мень А.Н., Богдановичем М.П., Воробьевым Ю. П. и др., позволяющий на основании концентрационных зависимостей

свойств находить распределение катионов по неэквивалентным кристаллографическим положениям И, наоборот, по известному распределению катионов, находить концентрационные зависимости свойств твердых растворов. Для получения значений  $a_{расч}$  матрицу гранатового раствора состава  $\{Sm_{3c}Nd_{3(1-c)}\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$  разложили на две элементарные матрицы кластерных компонентов (ЭМКК):

$$\begin{vmatrix} Sm & Nd & Fe \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 2 \\ 3c & 3(1-c) & 0 \end{vmatrix} = c \begin{vmatrix} Sm & Nd & Fe \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 2 \\ 3 & 0 & 0 \end{vmatrix} + (1-c) \begin{vmatrix} Sm & Nd & Fe \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 3 & 0 \end{vmatrix} \quad (1)$$

Оба кластерных компонента (КК)  $Sm_3Fe_5O_{12}$  и  $Nd_3Fe_5O_{12}$  являются реальными соединениями МКК предсказывает линейную зависимость свойств твердого гранатового раствора  $Sm_{3c}Nd_{3(1-c)}Fe_5O_{12}$ , например, параметра кристаллической решетки  $a(c)$ , пиков полос поглощения ИК-спектров  $\nu_i(c)$ , магнитного момента насыщения  $\mu(c)$  и т. д. от концентрации и аддитивность свойств раствора относительно свойств кластерных компонентов согласно разложению (1).

Поэтому для расчета параметров кристаллических решеток твердых растворов состава  $Sm_{3c}Nd_{3(1-c)}Fe_5O_{12}$  имеем:

$$a_p = ca_1 + (1-c)a_2, \quad (2)$$

где  $a_1$ ,  $a_2$  – параметры решетки кластерных компонентов 1,2, а именно  $Sm_3Fe_5O_{12}$  и  $Nd_3Fe_5O_{12}$ , соответственно;  $c$  – концентрации КК в твердом растворе. Для  $Sm_3Fe_5O_{12}$  и  $Nd_3Fe_5O_{12}$  параметры решетки составляют, соответственно, 12,537 и 12,597Å.

В таблице 2 и на рисунке 2 представлены экспериментальные и вычисленные по МКК значения параметров решетки полученных гранатов в зависимости от концентрации  $(c)$  замещающего катиона  $Nd^{3+}$ .

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные по МКК значения параметров  $a(\text{Å})$  кубической элементарной ячейки  $Sm_{3-x}Nd_xFe_5O_{12}$

$$(0 \leq x \leq 1)$$

Значения $x$	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
$a_{эсп}$	12.530	12.538	12.540	12.545	12.553	12.560
$a_{расч}$	12.537	12.539	12.543	12.547	12.551	12.557

Из приведенных данных видно, что значения параметров кристаллических решеток  $a$  (Å) исследуемых гранатов, рассчитанные по МКК, и экспериментальные величины хорошо согласуются. Наблюдаемая экспериментально зависимость  $a(x)$  для сложных оксидов  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 1$  имеет линейный характер. Согласно МКК, это означает, что ионы  $\text{Nd}^{3+}$  преимущественно занимают додекаэдрические позиции в гранатовой структуре. Следовательно, и другие физико-химические свойства замещенных гранатов линейно зависят от состава.

Нами получены ИК-спектры твердых гранатовых растворов  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , где  $x=0-1$ , результаты эксперимента обсуждены с позиции метода кластерных компонентов.

ИК-спектры образцов  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  не отличаются от ИК-спектра феррита-граната самария  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  в интервале концентраций замещающего катиона  $\text{Nd}^{3+}$  -  $0 \leq x \leq 0,3$ . Увеличение

концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , где  $0,5 \leq x \leq 1$ , вызывает незначительный линейный сдвиг максимумов поглощения по мере замещения ионов  $\text{Sm}^{3+}$  ионами  $\text{Nd}^{3+}$  в додекаэдрических узлах кристаллической решетки граната (рис. 2). Экспериментальные и рассчитанные по методу кластерных компонентов значения полос поглощения  $\nu_1$  в ИК-спектрах твердых гранатовых растворов состава  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) хорошо согласуются (табл. 3). Расчет  $\nu_1$  неодим-замещенных ферритов-гранатов самария ( $0 \leq x \leq 1$ ) вели согласно разложению матрицы (1) на ЭМКК. Для этого предварительно находили  $\nu_1$  кластерных компонентов  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  по формуле:

$$\nu_1 = \nu_0 + kn, \quad (3)$$

где коэффициенты  $\nu_0$ ,  $k$  взяты из литературных данных по ИК-спектрам фер-

ритов-гранатов  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (R – ионы РЗЭ и Y);  $n$  – степень заполнения  $4f^n$  подуровня РЗЭ.

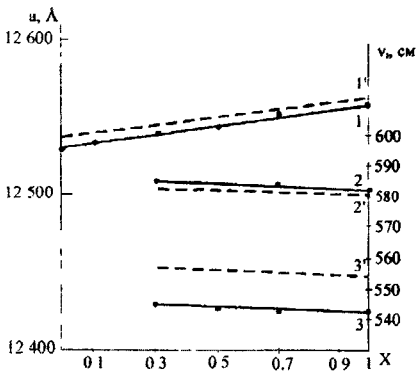


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра кубической элементарной ячейки (1) и пиков основных частот поглощения (2,3) гранатов состава  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .  $x$  принадлежит  $[0; 1]$ ; 1', 2', 3' – расчетные зависимости соответственно

Экспериментальные и рассчитанные по МКК значения полос поглощения  $\nu$ , связи  $\text{FeO}_4$  твердых гранатовых растворов  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Значения $x$	0	0,3	0,5	0,7	1
$\nu_{13}$ (эксп)	545	545	544	543	542
$\nu_{13}$ (расч)	553	553	552	551	550
$\nu_{14}$ (эксп)	585	585	585	584	582
$\nu_{14}$ (расч)	584	583	583	582	581

Как видно из таблиц 2, 3 и рис. 2, для гранатов состава  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  наблюдается линейное изменение  $a(x)$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и  $\nu_i(x)$  ( $0,5 \leq x \leq 1$ ), что хорошо согласуется с выводами метода кластерных компонентов, который предсказывает линейное изменение всех физических и физико-химических свойств, определяемых только дальним порядком, твердых гранатовых растворов  $\{\text{R}_{3c}^I \text{R}_{3(1-c)}^{II}\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$ .

**Синтез и исследование СОГ  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$ .** Нами исследована возможность замещения  $\text{Fe}(\text{III})$  на  $\text{Al}(\text{III})$  в системе СОГ  $3\text{Sm}(\text{OH})_3 - (5-y)\text{Fe}(\text{OH})_3 - y\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $y=0-3$ ; изучено влияние заместителя на некоторые физико-химические свойства ферритов-гранатов. Результаты исследования интерпретированы с помощью МКК. Синтез осуществляли непрерывным способом, pH осаждения 8,2 – 10. Далее проведен термический анализ всех указанных систем совместно осажденных гидроксидов. На кривых ДТА наблюдаются три эндо- и один экзо-эффект (табл. 4).

Таблица 4

Температуры максимумов эндо- и экзо- эффектов на ДТА-кривых  
СОГ  $3\text{Sm}(\text{OH})_3 - (5-y)\text{Fe}(\text{OH})_3 - y\text{Al}(\text{OH})_3$

Значения $y$	Температуры максимумов эндо-эффектов	Температуры максимумов экзо-эффектов
0	140;320	680
1	135; 260; 360	690
2	140; 270; 390	710
3	140; 280; 430	750

Температуры образования однофазных гранатов  $t^{\circ}\text{C}$  из совместно осажденных гидроксидов  $3\text{Sm}(\text{OH})_3 - (5-y)\text{Fe}(\text{OH})_3 - y\text{Al}(\text{OH})_3$

Значения $y$	0	0,5	1,5	2	2,5	3
$t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	1115	1200	1300	1400	1450	1500
Время прокаливания, мин.	180	180	180	180	240	240

На основании данных рентгенофазового анализа были определены параметры элементарных ячеек гранатов состава  $\text{Sm}_3\text{Fe}_y\text{Al}_y\text{O}_{12}$  ( $y=0 - 3$ ). Полученные нами концентрационные зависимости  $a(c)$  интерпретированы с помощью МКК. Твердый раствор  $\text{R}_3\text{M}^{\text{I}}_{5c}\text{M}^{\text{II}}_{5(1-c)}\text{O}_{12}$  можно представить матрицей (4) и разложить эту матрицу на ЭМКК (табл. 6).

$$\begin{vmatrix} \text{R} & \text{M}^{\text{I}} & \text{M}^{\text{II}} \\ 0 & \lambda & 3-\lambda \\ 0 & 5c-\lambda & 2+\lambda-5c \\ 3 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (4)$$

Таблица 6

Разложение матрицы на ЭМКК твердого гранатового раствора  $\text{R}_3\text{M}^{\text{I}}_{5c}\text{M}^{\text{II}}_{5(1-c)}\text{O}_{12}$

	R	M <sup>I</sup>	M <sup>II</sup>	R	M <sup>I</sup>	M <sup>II</sup>	R	M <sup>I</sup>	M <sup>II</sup>	R	M <sup>I</sup>	M <sup>II</sup>
K	0	0	3	0	3	0	0	0	3	0	3	0
K	0	0	2	0	2	0	0	2	0	0	0	2
	3	0	0	3	0	0	3	0	0	3	0	0
1	$\frac{1}{2}(2 + \lambda - 5c)$			$\frac{\lambda}{3}$			$\frac{5}{6}(3c - \lambda)$			—		
2	$\frac{1}{3}(3 - \lambda)$			$\frac{1}{2}(5c - \lambda)$			—			$\frac{5}{6}(\lambda - 3c)$		
3	$\frac{1}{6}(6 + \lambda - 15c)$			—			$\frac{1}{2}(5c - \lambda)$			$\frac{\lambda}{3}$		
4	—			$\frac{1}{6}(15c - \lambda - 6)$			$\frac{1}{3}(3 - \lambda)$			$\frac{1}{2}(2 + \lambda - 5c)$		

В данном случае  $\lambda$  – доля ионов  $Al^{3+}$  в тетраэдрических узлах решетки кристаллической решетки граната, R – ион  $Sm^{3+}$ ,  $M^I$  – ион  $Al^{3+}$ ,  $M^{II}$  – ион  $Fe^{3+}$

Для интерпретации концентрационных зависимостей  $a_{\text{экл}}(c)$  гранатовых твердых растворов  $Sm_3Fe_{5(1-c)}Al_{5c}O_{12}$  ( $c=0 - 0,6$ ) с помощью МКК, используем разложение 2 таблицы 6. Расчетное уравнение имеет вид:

$$a_{\text{расч}} = 1/3(3 - \lambda)a_1 + 1/2(5c - \lambda)a_2 + 5/6(\lambda - 3c)a_4, \quad (5)$$

где  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_4$  – параметры решетки кластерных компонентов 1,2,4, а именно  $\{Sm_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ ,  $\{Sm_3\}[Al_2](Al_3)O_{12}$  и  $\{Sm_3\}[Fe_2](Al_3)O_{12}$ . Компонент 4 является гипотетическим. Параметры решетки  $a_1$ ,  $a_2$  рассчитаны с помощью МКК.

Из литературных данных известно, что доля Al (III)  $\lambda(c)$  в тетраэдрических узлах не зависит от ионов R (III), располагающихся в додекаэдрических узлах. Это означает, что по экспериментальным зависимостям  $a_1(c)$  одной системы могут быть рассчитаны  $a_{II}(c)$  другой системы, используя одно экспериментальное значение  $a_{II}^0(c)$  для определения параметра  $a_1$  гипотетических компонентов. Воспользуемся этим приемом для определения  $a_4$  компонента  $\{Sm_3\}[Fe_2](Al_3)O_{12}$ . Имея значения  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_4$ ,  $\lambda(c)$ , по формуле (5) рассчитываем остальные значения  $a_{\text{расч}}$ .

В таблице 7 представлены экспериментальные и рассчитанные по МКК значения параметров кристаллических решеток  $a(\text{Å})$  элементарных кубических ячеек гранатов состава  $Sm_3Fe_{5(1-c)}Al_{5c}O_{12}$  ( $c=0,1 - 0,6$ )

Таблица 7

Экспериментальные и рассчитанные по МКК значения параметров кристаллических решеток  $a(\text{Å})$  элементарных кубических ячеек гранатов состава  $Sm_3Fe_{5(1-c)}Al_{5c}O_{12}$  ( $c=0,1 - 0,6$ )

Значения $c$ и $\lambda(c)$	$c=0,1$ $\lambda=0,5$	$c=0,3$ $\lambda=1,2$	$c=0,4$ $\lambda=1,56$	$c=0,5$ $\lambda=1,84$	$c=0,6$ $\lambda=2,1$
$a_{\text{экл}}(\text{Å})$	12.500	12.436	12,400	12.360	12.327
$a_{\text{расч}}(\text{Å})$	12.490	12.428	12,392	12.356	12.321

Линейный характер зависимости  $a(c)$  (рис.3, прямая 1) говорит о преимущественно тетраэдрической координации Al (III) в кристаллической решетке граната.

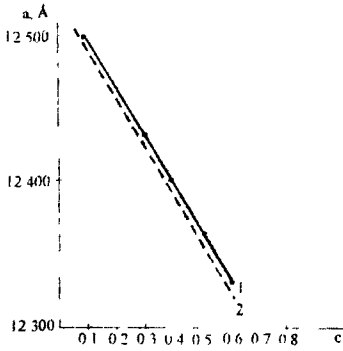


Рис. 3 Концентрационные зависимости параметра кубической элементарной ячейки гранатов состава  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{5(1-c)}\text{Al}_{5c}\text{O}_{12}$ .

- 1- экспериментальная зависимость
- 2- расчетная зависимость

нахождения  $\mu_{\text{расч}}$  по МКК использовали разложение 2 таблицы 6. На основа-

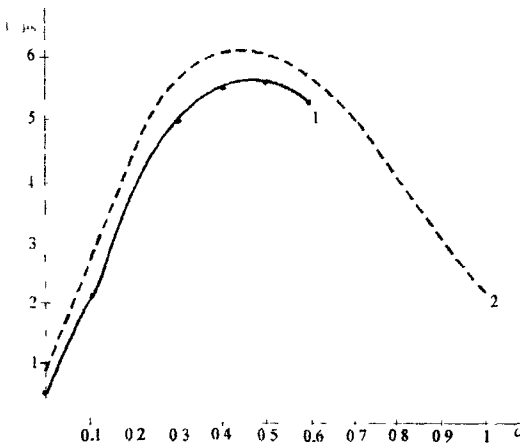


Рис. 4. Концентрационные зависимости магнитного момента насыщения гранатов состава  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{5(1-c)}\text{Al}_{5c}\text{O}_{12}$ .

- 1- экспериментальная зависимость
- 2- расчетная зависимость

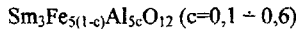
Полученные зависимости  $a(c)$  для образцов  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0 \div 1$ ) и  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{5(1-c)}\text{Al}_{5c}\text{O}_{12}$  ( $c=0,1 - 0,6$ ), позволяют рассчитывать параметры еще не полученных твердых гранатовых растворов, а также определять параметры подложек, на которые осаждают эпитаксиальные пленки гранатов.

Ферриты-гранаты РЗЭ являются веществами, обладающими ферромагнитными свойствами. Нами определены магнитные моменты  $\mu$  гранатов состава  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{5(1-c)}\text{Al}_{5c}\text{O}_{12}$  ( $c=0,1 - 0,6$ ). Полученные экспериментальные данные интерпретированы с помощью метода кластерных компонентов. При

нахождении  $\mu_{\text{расч}}$  по МКК использовали разложение 2 таблицы 6. На основании полученных результатов построили концентрационные зависимости  $\mu(c)$  (табл. 8, рис. 4).

Из анализа данных, представленных в таблице 8 и на рисунке 4, видно, что по мере замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  магнитный момент увеличивается, проходя через максимум при  $c=0,5$ . Как следует из табличных значений, магнитный момент образца феррита-граната, имеющего состав  $\text{Sm}_3\text{Al}_2,5\text{Fe}_{2,5}\text{O}_{12}$ , достигает значения 5,7  $\mu_B$ .

Экспериментальные и рассчитанные по ММК значения  $\mu$  ( $\mu_B$ ) гранатов состава



	c=0 $\lambda=0$	c=0.1 $\lambda=0,4$	c=0.3 $\lambda=1,2$	c=0.4 $\lambda=1,4$	c=0.5 $\lambda=1,7$	c=0.6 $\lambda=1,94$
$\mu_{\text{эксп}}$	0,5	2	5	5,5	5,7	5,2
$\mu_{\text{расч}}$	0,8	2,1	5,8	5,9	6,1	5,6

Следовательно, для получения максимальных значений эффективных магнитных моментов замещенных гранатов состава  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{5(1-c)}\text{Al}_{5c}\text{O}_{12}$ , можно рекомендовать частичную замену железа алюминием ( $c=0,5$ ).

**Синтез и исследование СОГ  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_3$  (3:5).** Изучены условия совместного осаждения гидроксидов  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Осаждение

вели непрерывным способом в интервале pH 9,2 – 10,4. Установлено, что свежесаждаемые воздушно-сухие препараты не являются рентгеноаморфными соединениями, тем не менее, рентгенограмма свежесаждаемых систем не имеет четко выраженных пиков, по которым можно определить фазовый состав системы. По данным дериватографического анализа на ДТА-кривой СОГ  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_3$  имеются эффекты, присущие отдельным компонентам смеси (рис.5).

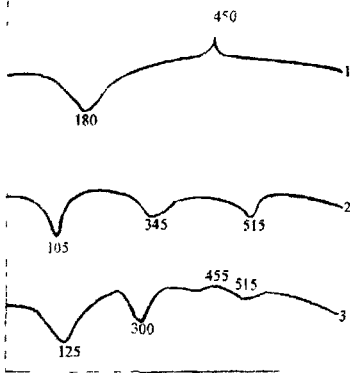


Рис. 5. Термограммы:

1 -  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;

2 -  $\text{Sm}(\text{OH})_3$ ;

3 -  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_3$  (3:5)

выдерживали при определенных температурах, а затем изучали рентгенографически. Установлено, что единственным продуктом взаимодействия в этих системах является хромит самария  $\text{SmCrO}_3$  со структурой перовскита. При прокаливании системы

Удаление неструктурной воды происходит до  $200^\circ\text{C}$ , дегидратация  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и кристаллизация продуктов термолитиза происходит в температурном интервале  $280-300^\circ\text{C}$ . Для определения конечных продуктов взаимодействия систему СОГ



$\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_3$  (3.5) при температуре  $830^\circ\text{C}$  на рентгенограмме отмечаются только пики, принадлежащие хромиту самария.

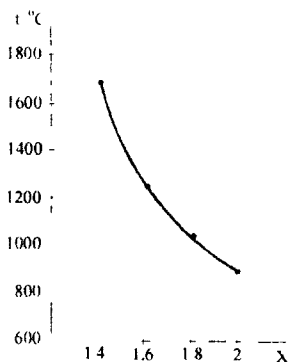


Рис. 6. Область термической устойчивости гранатов состава  $\text{Sm}_3\text{Cr}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$

были характерные для хромита полосы поглощения в области  $460$  и  $595 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные колебаниями связей  $\text{Cr} - \text{O}$  и  $\text{R} - \text{O} - \text{Cr}$ . На ИК-спектрах продуктов реакций  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_3$  (3.5), прокаленных в температурном интервале  $500 - 600^\circ\text{C}$ , наблюдаются максимумы поглощения с волновыми числами при  $865, 900$  и  $935 \text{ см}^{-1}$ , присущих  $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3$ .

Нами изучены условия СОГ самария, хрома и алюминия. Дериватографический анализ показал, что вид ДТА-кривой в случае СОГ самария, хрома и алюминия зависит от отношения в системе гидроксидов алюминия и хрома.

По данным РФА при увеличении содержания хрома в системе ( $x > 2$ ) образуется смесь перовскитовой и гранатовой фаз. При этом если  $x$  увеличить до  $3,2$ , то в системе обнаруживается только хромит  $\text{SmCrO}_3$  со структурой перовскита. Установлено, что при увеличении температуры прокаливания СОГ, количество хрома, входящего в кристаллическую структуру самарий-хром-алюминиевого граната, уменьшается. По данным рентгенофлуоресцентного анализа, при температурах прокаливания, равных  $880^\circ\text{C}$ ,  $1080^\circ\text{C}$ ,  $1280^\circ\text{C}$  и  $1680^\circ\text{C}$ , содержание хрома в гранатовой фазе составляет соответственно  $2; 1,8; 1,6; 1,4$  (рис.6).

Проведенные исследования показали, что в гранатовой структуре хром может замещать не более двух атомов алюминия, т. е. только те атомы алюминия, которые находятся в октаэдрических позициях сложного оксида  $\text{Sm}_3\text{Cr}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x < 2$ ).

Рентгенографически установлено, что хромиты со структурой граната не образуются ни при каких соотношениях солей хрома и самария. Проведен ИК-спектроскопический анализ образцов, прокаленных при различных температурах. В температурном интервале  $300 - 830^\circ\text{C}$  происходит уменьшение интенсивности полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний молекул воды и интенсивности полос при  $1380$  и  $1520 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний связей  $\text{M} - \text{OH}$ . А также обнаружи-

## Выводы

1 Методом совместного осаждения гидроксидов с последующей термообработкой получены сложные оксиды со структурой граната в следующих системах  $3\text{Sm}(\text{OH})_3 - 5\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $(3-x)\text{Sm}(\text{OH})_3 - x\text{Nd}(\text{OH})_3 - 5\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $x=0-1$ );  $3\text{Sm}(\text{OH})_3 - y\text{Fe}(\text{OH})_3 - (5-y)\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $y=0-3$ ).

2 Проведено комплексное физико-химическое исследование указанных систем СОГ методами дифференциально-термического, термогравиметрического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и ИК-спектроскопического анализов. Установлено, что синтез гранатов протекает через стадию образования перовскита.

3. Установлено, что в системе  $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{Cr}(\text{OH})_3$  (3:5), хромиты со структурой граната не образуются. Однако, в гранатовой структуре состава  $\text{Sm}_3\text{Cr}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x \leq 2$ ), хром может замещать атомы алюминия, находящиеся в октаэдрических позициях.

4 Определены и интерпретированы с помощью метода кластерных компонентов концентрационные зависимости некоторых физико-химических свойств ферритов-гранатов состава  $\text{Sm}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0-1$ ) и  $\text{Sm}_3\text{Fe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$  ( $y=0-3$ ). Установлено, что ионы  $\text{Nd}^{3+}$  занимают додекаэдрические позиции, а ионы  $\text{Al}^{3+}$  - преимущественно тетраэдрические позиции в гранатовой структуре.

5 Показана возможность практического применения замещенных ферритов-гранатов состава  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{Al}_y\text{O}_{12}$  ( $y=0-3$ ) в качестве эффективных магнитных материалов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1 Боковикова Т. Н. Физико-химическое исследование системы совместно осажденных гидроксидов самария, хрома и алюминия [Текст] / Т. Н. Боковикова, Л. П. Афонина, О. Н. Чемерис // Ж. «Успехи современного естествознания». Москва. – 2004. – № 6. – С. 61 – 63.

2. Боковикова Т. Н. Физико-химические исследования свойств совместно осажденных гидроксидов самария и железа [Текст] / Т. Н. Боковикова, Ж. В. Капустянская, Л. П. Афонина // 5 Международная многопрофильная конференция «Актуальные проблемы современной науки». – Самара. – 2004. – С. 35 -37.

3. Боковикова Т. Н. Физико-химическое исследование совместно осажденных гидроксидов самария и железа [Электронный] / Т. Н. Боковикова, Л. П. Афонина, Н. В. Неврева // Электронный журнал «Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем». – Краснодар. – Выпуск № 2. – 2004.

4. Боковикова Т. Н. Синтез оксидных систем со структурой граната методом совместного осаждения [Текст] / Т. Н. Боковикова, Л. П. Афонина, Н. В. Неврева // XXXII Научная

конференция студентов и молодых ученых вузов Южного Федерального Округа – Краснодар – 2005 – Ч. 11. – С 7 – 8.

5 Боковикова Т. Н. Синтез оксидных систем на основе гидроксидов самария и хрома со структурой граната и перовскита [Текст] / Т. Н. Боковикова, Л. П. Афонина, Л. А. Марченко, Н. Н. Полуляхова // Ж. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки – Ростов-на-Дону. – 2005. – Приложение 5. – С 41 – 46..

6 Боковикова Т. Н. Физико-химическое исследование системы совместно осажденных гидроксидов железа, самария и неодима [Текст] / Т. Н. Боковикова, Л. П. Афонина, Н. В. Неврева // Ж. «Успехи современного естествознания». – Москва. – 2005. – № 5. – С. 45 – 50

7. Боковикова Т. Н. Физико-химическое исследование оксидных систем со структурой граната Л. П. Афонина, Н. В. Неврева // Ж. Современные наукоемкие технологии. – Москва. – 2005. – № 6. – С. 28 -30.

8. Боковикова Т. Н. Получение и свойства феррита-граната самария [Текст] / Т. Н. Боковикова, Л. П. Афонина, Н. Н. Полуляхова // Ж. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки – Ростов-на-Дону. – 2005. – Приложение 3.-С. 59-61.

9. Боковикова Т. Н. Синтез и физико-химическое исследование системы оксидов  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  -  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со структурой граната [Текст] / Т. Н. Боковикова, Л. П. Афонина, Н. В. Двадненко // Ж. Химия и химическая технология. – Иваново 2005 – № 5 - С. 93 -96.

00 00  
РНБ Русский фонд

2007-4  
284

Бумага тип. №2. Печать трафаретная  
Тираж 100 экз. Заказ № 391 от 3.11.05 г.  
Кубанский государственный университет.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,  
Центр "Универсервис", тел. 21-99-551.

29 НОЯ 2005