

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ им. Г.Г. ДЕВЯТЫХ РАН
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ РАН
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО

**ВЫСОКОЧИСТЫЕ
ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ**
*ПОЛУЧЕНИЕ, АНАЛИЗ,
ПРИМЕНЕНИЕ*

**XV КОНФЕРЕНЦИЯ
VIII ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

Нижний Новгород, 26 – 29 мая 2015 года

Тезисы докладов

НИЖНИЙ НОВГОРОД, 2015

УДК 541.1+543+546

Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Тезисы докладов XV конференции, Нижний Новгород, 26 – 29 мая 2015 г. / Под ред. академика РАН М.Ф. Чурбанова. Нижний Новгород, 2015, 208 с.

ISBN

П о д р е д а к ц и е й
академика РАН *М.Ф. Чурбанова*

ISBN

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук, 2015 г

ПОДДЕРЖКА КОНФЕРЕНЦИИ:



Российская академия наук (<http://www.ras.ru>)



Российский фонд фундаментальных исследований (<http://www.rfbr.ru/rffi/ru>)



Институт химии высокочистых веществ
им. Г.Г. Девярых РАН (<http://www.ihps.nnov.ru>)



Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского (Национальный
исследовательский университет) (<http://www.unn.ru>)



Научный центр волоконной оптики РАН
(<http://www.fibopt.ru>)

ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА: НОВЫЕ ТОЧКИ РОСТА

М.Ф. Чурбанов

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН,
603950, г.Н.Новгород, ГСП-75, ул.Тропинина, 49, ИХВВ РАН

e-mail: churbanov@ihps.nnov.ru

Движущими силами развития химии высокочистых веществ (ХВВ), как и ранее, остаются:

- потребности фундаментальных наук в расширении знаний об истинных свойствах веществ, характере и границах влияния на них примесей, как одного из факторов, определяющих эти свойства,
- создание новых материалов для решения задач, возникающих в фундаментальной науке, и обеспечение материалами наукоемких отраслей материального производства.

В данном сообщении рассматриваются базовые и новые точки роста в современной химии и технологии высокочистых веществ и материалов. О прогрессе в рассматриваемой области можно судить по содержанию примесей в наиболее чистых образцах, по динамике повышения чистоты отдельных веществ, их типических групп и классов. Дополнительные показатели – появление более эффективных способов разделения смесей веществ, их глубокой очистки и методик анализа; обнаружение новых свойств у полученных более чистых веществ; новые данные о величине и взаимовлиянии факторов, формирующих свойства твердотельных веществ и материалов (структура и ее дефектность, примеси, дисперсность, изотопный состав, степень окисления атомов основы и примесей).

Общая и устойчивая тенденция в химии и технологии высокочистых веществ и материалов – повышение их чистоты и расширение номенклатуры. С 2007 по 2014 гг. чистота простых веществ, производимых зарубежными фирмами, возрасла с 4N до 5N у 32 элементов (в том числе у РЗЭ), с 5N до 6N у 3 элементов, с 6N до 7N – у 10 элементов. В нашей стране эта тенденция реализуется в рамках программ по сокращению дефицита и по импортозамещению особо чистой продукции.

Ряд традиционных и новых направлений исследований предопределен внутренней логикой развития ХВВ. Одно из них – снижение содержания примесей в простых веществах и соединениях, степень чистоты которых невелика. Абсолютное и относительное количество таких веществ достаточно велико и снижается медленно. Имеющее место повышение чистоты веществ сопряжено с необходимостью определять содержание примесей, в том числе ранее не контролируемых, на более низком уровне, т.е. развивать высокочувствительные методики анализа применительно к новым объектам. Другое активно разрабатываемое направление – получение и исследование свойств моноизотопных простых веществ и соединений с высокой изотопной и химической чистотой как новых химических индивидов. Их свойства подлежат надежному установлению и могут заметно отличаться от свойств полиизотопных аналогов. Это стимулирует развитие высокоточных и высокочувствительных методов измерения свойств веществ. В 2010 - 2015 гг. получены монокристаллы ^{29}Si , ^{30}Si , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge с изотопной чистотой 3N и ^{28}Si - близкой к 5N. Проведенные исследования говорят о зависимости их свойств от изотопной чистоты и о возможности изготовления из них уникальных функциональных материалов.

Новые задачи поставлены такими разделами материаловедения как волоконная оптика, активные лазерные среды на основе керамики. Характер задач не одинаков для разных групп материалов. Но общим является требование обеспечить высокую химическую и фазовую чистоту, часто одновременно. Необходимы материалы, обладающие одновременно высокой прозрачностью, лазерной прочностью и некоторыми дополнительными свойствами. Регламентируемое содержание некоторых примесей составляет 0,1 - 1 ppb wt, а примесных наноразмерных включений - 0,1- 10 см⁻³. Примечательно обнаружение при повышении чистоты стекол способности атомов поливалентных элементов-макрокомпонентов, с более низкой степенью окисления чем основная, проявлять себя в оптических свойствах как примесь.

В экспериментах по проверке теорий и гипотез из физики элементарных частиц востребованы материалы с низким содержанием примесей радиоактивных элементов ($\leq 10^{-10} - 10^{-12} \%$) и электроактивных примесей с разностной концентрацией $\sim 10^{10}$ ат/см³. Реализация идеи квантового компьютера обозначила потребность в моноизотопном кремнии-28 с изотопной чистотой, близкой к 6N; последняя влияет на время спиновой когерентности и ширину линий низкотемпературной фотолюминесценции.

Значительную группу задач формирует отечественная промышленность. Их появление обусловлено изменением в некоторых отраслях материального производства источников исходного сырья и необходимостью извлекать из него редкие, ранее не востребованные компоненты. Это вызывает необходимость в новых физико-химических исследованиях, технологических разработках, в новых методах и методиках аналитического контроля.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПТИМИЗАЦИИ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

И.В.Мелихов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

E-mail: Melikhov@radio.chem.msu.ru

Процесс очистки можно считать оптимальным, если глубокая очистка осуществляется при минимальных энергетических затратах и максимальной экологической безопасности работы аппаратов, в которых реализуется процесс. Практика показала, что для однозначной оптимизации процесса необходимо перейти от аналогово-комбинаторного перебора вариантов к поиску на основе полуэмпирических моделей элементарных процессов, результатом которых является очистка вещества. Такие модели обобщают экспериментальные данные о явлениях на малом участке в объеме каждого аппарата (локальные модели), о взаимодействии малых участков в каждом аппарате (внутриаппаратные модели) и о взаимодействии аппаратов, задействованных в очистке, друг с другом (межаппаратные модели). При этом количественные характеристики элементарных процессов, входящих в локальные модели, при построении внутриаппаратных моделей переходят в их состав, а затем входят в межаппаратные модели в усложненной форме, отражающей синергетические эффекты взаимодействия аппаратов. Поэтому данные о элементарных процессах, накопленные экспериментально, можно считать основой однозначной оптимизации.

Простейшей локальной моделью можно считать модель процессов в растворе очищаемого вещества (макрокомпонента), содержащего примесь (микрокомпонент) и дисперсный ее уловитель в условиях, при которых раствор подвергается химическим, механическим, термическим и радиационным воздействиям. Если такой раствор при воздействиях становится пересыщенным, то в его объеме зарождаются, растут и агрегируют частицы макрокомпонента, которые захватывают примесь своей поверхностью и объемом. Кинетику этих процессов можно описать в рамках модели парных столкновений молекул и частиц, что в континуальном приближении приводит к уравнению Фоккера-Планка для функции распределения частиц по количеству захваченной примеси и позволяет сформулировать ряд уравнений захвата на отдельном участке, подвергаемом указанным воздействиям.

В рамках внутриаппаратной модели в уравнение Фоккера-Планка вводят члены, учитывающие перенос молекул и частиц в объеме аппарата и формируют краевые задачи о захвате в аппаратах разной конструкции при разных режимах работы. При формулировании межаппаратной модели такие модели всех аппаратов дополняют опытными данными об элементарных процессах при переносе раствора и частиц из одного аппарата в другой. В результате такого дополнения появляется возможность сформулировать краевые задачи о связи молекулярного движения с глубиной очистки веществ, причем решение этих задач должно привести к компьютерному выбору оптимального маршрута очистки.

ПРИМЕСНЫЙ И РАЗМЕРНЫЙ ФАКТОРЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Г.С. Бурханов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 49, genburkh@imet.ac.ru

Примесный состав и размерность – факторы фундаментального значения в материаловедческих разработках.

Примеси маскируют вклад основного вещества, возможные аномальные эффекты, искажают свойства, могут вызвать охрупчивание материала. Одновременно дозирование вещества определенными примесями может быть эффективным “рычагом” управления его структурой и свойствами. Для формирования требуемых свойств материала важное значение имеет не только суммарное содержание примесей, но и примесный состав.

Под фактором размерности предусматривается геометрия образцов и дисперсность их структуры. Фактор размерности оказывает эффективное влияние на свойство материала во всем интервале от макро- до нанодиапазона. Для каждого размерного диапазона характерны свои механизмы формирования свойств. В диапазоне наноразмерности могут проявляться квантовые эффекты. Размер нанобъекта при этом должен быть сопоставим с длиной де-бройлевской волны.

Примесный и размерный факторы могут рассматриваться в их взаимосвязи.

Литература

1. Бурханов Г.С., Бурханов Ю.С. / Современные подходы к созданию функциональных металлических материалов // Материаловедение.-2008.-№1. стр. 1-10.

ВЕЩЕСТВО И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

В.П. Зломанов

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, г.Москва, Ленинские горы, д.1, химический факультет, zlomanov1@mail.ru

Химия рассматривает превращение веществ. Что такое вещество и его превращение? – **Вещество** – это совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется следующими признаками – составом, размером частиц, структурой и особенностями химической связи. Эти признаки и определяют свойства вещества (рис. 1).

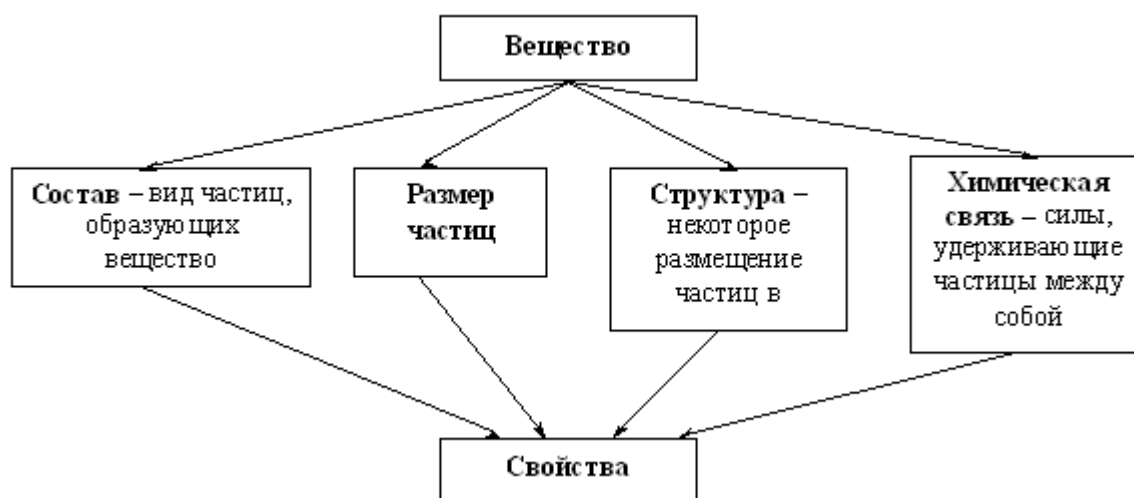


Рис. 1. Взаимосвязь основных признаков и свойств вещества.

Состав – это виды частиц, из которых построено вещество..

Структура – некоторое упорядоченное размещение указанных частиц в пространстве. Различное размещение в пространстве одних и тех же частиц, например, атомов углерода в алмазе и графите, приводит к различным свойствам – энергии кристаллической решетки, определяющей температуры плавления и кипения, твердость и т.д.

Химическая связь – это те силы, которые связывают частицы между собой. Они обусловлены электростатическим взаимодействием электронов и ядер.

Размер частиц – влияет на энергию взаимодействия частиц. В нанометровом диапазоне (1–100 нм) изменяются, и становится возможным формирование новых физических и химических свойств вещества. Это связано с физикой и химией поверхности (зависимость энергии поверхности от размера частиц).

Превращение вещества – это процесс изменения одного или нескольких его признаков. Управление превращением вещества осуществляется на основе законов термодинамики и кинетики фазовых превращений.

Получение высокочистых веществ

1. Физико-химические основы и методы глубокой очистки

ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Г.Р. Аллахвердов, А.Л. Михлин

Государственный институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
(ФГУП ИРЕА), Москва, Россия
e-mail: grant.alver@yandex.ru

Исследование процессов кристаллизации неорганических веществ из растворов имеет большое значение для получения новых высокочистых материалов. Теоретический анализ этих процессов сводится к расчету термодинамических характеристик взаимодействия компонентов в жидкой и твердой фазе, определяющих коэффициенты разделения веществ. При этом детальные характеристики взаимодействия компонентов в жидкой фазе, в большой степени определяющие межфазное распределение компонентов, остаются практически малоисследованными. В настоящем сообщении приводится метод расчета коэффициентов разделения неорганических веществ из растворов, включающий термодинамическое описание характеристик взаимодействия компонентов жидкой фазы.

В основу предлагаемого метода положена статистическая модель растворов электролитов [1], позволяющая количественно описать термодинамические характеристики взаимодействия компонентов в растворах. С помощью этой модели показано, что коэффициенты разделения компонентов определяются соотношением активностей растворителя в насыщенных растворах основного и примесного компонентов. Также показано, что разделение веществ тем более эффективно, чем сильнее сольватирован примесный компонент. В качестве иллюстративного примера рассмотрены водные растворы неорганических веществ. Количественные расчеты коэффициентов разделения показали полную адекватность используемого метода при сопоставлении с экспериментальными данными для кристаллизации из водных растворов неизоморфных примесей, а также для систем с образованием твердых растворов.

1. Allakhverdov G.R. , Thermodynamics of Electrolyte Solutions // Dokl. Physics, 2008, V.53, No.8, P.420-424.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ НАНОДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И НЕСТЕКЛООБРАЗНЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В.С. Минаев¹, С.П. Тимошенко², В.В. Калугин²

1. ЗАО «НИИ Материаловедения»,

124460, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.4, строение 2, e-mail: info@niimw.ru

2. Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,

124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, строение 5, e-mail: viktor118@mail.ru

Мировое научное сообщество пока находится на дальних подступах к решению проблемы строения некристаллического (стеклообразного и нестеклообразного вещества (НВ)). В данной работе предлагается концепция полимерно-полиморфного строения НВ, позволяющая анализировать его структуру и осуществить ее количественную нанодиагностику.

Однокомпонентное стекло и стеклообразующая жидкость построены из сополимеризованных в разной степени полиморфоидов – нанофрагментов кристаллической структуры различных полиморфных модификаций (ПМ), не имеющих трансляционной симметрии (дальнего порядка), но обладающих ближними и промежуточными (средними) порядками. (Промежуточный порядок, по крайней мере по одной из кристаллографических осей, имеет размеры, меньшие двух периодов кристаллической решетки).

Между стеклом и его кристаллическим и жидким аналогами существует генетическая взаимосвязь, проявляющаяся в реакции на внешние воздействия. Главной особенностью такой реакции стекол, содержащих полиморфоиды различных ПМ, является их взаимопревращение, аналогичное взаимопревращению полиморфных модификаций в кристаллическом веществе. Данная особенность позволяет осуществить количественную нанодиагностику структуры в стеклах, содержащих полиморфоиды различных ПМ, и определить их концентрационное соотношение (КСП) для таких, например, составов как S, Se, C₄Si, B₂Se₃, GeS₂, GeSe₂, As₂S₃, As₂Se₃, SiO₂, GeO₂, H₂O, BeCl₂ и др. Для этого применимы рассеяние рентгеновских лучей под большими углами (РБУ), комбинационное рассеяние света (КРС), электронографические исследования, измерения теплоемкости и сравнение полученных данных для стекла с соответствующими данными различных кристаллических полиморфных модификаций с последующим расчетом КСП различных ПМ.

ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ ТЕЛЛУРА И ДИОКСИДЕ ТЕЛЛУРА

С.П. Карпова, О.Н. Калашник, Н.В. Жаворонков

ЗАО «Научно-исследовательский институт материаловедения»

124460, г. Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.4 стр.2

E-mail: karpovasp@mail.ru

При разработке технологии получения теллура и диоксида теллура высокой чистоты вопрос о выборе инертного контейнерного материала является одним из наиболее сложных и нерешенных.

Целью настоящей работы является экспериментальное определение скорости растворения кварцевого стекла, графита, нитрида бора, оксида бериллия, циркона, диборида циркония, гексаборида лантана, титана, молибдена, тантала, платины и иридия в расплавах теллура и его диоксида.

Для исследований использовали теллур с содержанием основного компонента в нем не менее 99,9999 мас.% и диоксид теллура марки ОСЧ 7-4.

Основным узлом установки является термический блок, представляющий собой однозонную печь сопротивления, температуру в которой регулировали с помощью высокоточного регулятора температуры. Скорость растворения конструкционных материалов в расплавах определяли при 750 °С.

Для экспериментального определения скорости взаимодействия материалов с теллуrom и диоксидом теллура использовали ампульный метод, учитывающий потерю массы испытываемого образца за время контакта с расплавом.

По изменению массы образца и времени испытаний определяли скорость растворения (коррозии) исследуемого материала по следующей формуле

$$K=(m_0-m_1) / S\tau,$$

где m_0 – первоначальная масса экспериментального образца, кг; m_1 – масса образца после эксплуатации в коррозионной среде, кг, S – поверхность образца, м²; τ – продолжительность процесса испытаний – от 600 до 6 часов.

Результаты опытов показали, что наиболее стойкими в расплаве теллура оказались сапфир, нитрид бора, оксид бериллия и циркон. Кварц, который наиболее широко применяется в качестве контейнерного материала в производстве теллура особой чистоты, относится к менее стойким материалам.

В расплавах диоксида теллура наиболее устойчивыми являются оксид бериллия, нитрида бора и циркон. Поэтому при выращивании монокристаллов парателлурита по Чохральскому мы рекомендуем применять тигли из оксида бериллия, нитрида бора или циркона взамен платиновых тиглей, которые используются в настоящее время.

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА ГЛУБИНУ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

Ю.П. Кириллов, Л.А. Кузнецов, В.А. Шапошников, М.Ф. Чурбанов

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых Российской академии наук,
Нижний Новгород, e-mail: kirillov@ihps.nnov.ru

Благодаря своей простоте дистилляция получила широкое распространение в лабораторной и промышленной практике при очистке веществ. В условиях полного (идеального) перемешивания примесь в жидкости распределена равномерно. Концентрация примеси рассчитывается по известному уравнению Релея. Диффузия в релеевской модели дистилляции не учитывается. В реальных условиях, когда скорость перемешивания жидкости конечна, вблизи перемещающейся границы раздела фаз образуется диффузионный слой, толщина которого зависит от скорости перемешивания жидкости и скорости ее испарения. Кроме того, не редки случаи, например, при вакуумной дистилляции селена, теллура, серы, когда перемешивание жидкости не производится. В этих случаях диффузию необходимо учитывать.

На основе диффузионной математической модели проведены вычислительные эксперименты. Рассчитано распределение концентрации примеси в жидкости и паре вблизи границы раздела фаз в условиях уменьшающегося объема жидкости при различных значениях числа Пекле. При $Pe = 0$ (полное перемешивание в жидкой фазе) изменение концентрации примеси определяется уравнением Релея. При $Pe > 0$ перед движущейся граничной поверхностью высококипящая примесь концентрируется. Увеличение числа Пекле приводит к все более резко выраженному концентрационному профилю. При $Pe \rightarrow \infty$ (идеальное вытеснение) концентрационный профиль принимает форму пиков. Получены зависимости фактора разделения – количественной характеристики глубины очистки веществ – и эффективного коэффициента разделения от числа Пекле, скорости испарения и доли отбора. Наибольшая эффективность дистилляционной очистки достигается в условиях полного перемешивания жидкости.

Полученные результаты справедливы также для очистки веществ направленной кристаллизацией, т.к. процессы очистки методами дистилляции и направленной кристаллизации имеют идентичное математическое описание с учетом и без учета диффузии примесей в жидкой фазе.

Диффузионная математическая модель позволяет определить значения равновесного коэффициента разделения и коэффициента диффузии примеси в жидкости, если известны экспериментальные данные по очистке вещества от какой-либо примеси. Для модельной системы селен – примесь бария в виде BaO и BaF₂ из условия минимума среднеквадратичного отклонения теоретической кривой, рассчитанной по диффузионной модели, и данных эксперимента по дистилляции найдены значения равновесного коэффициента разделения $\alpha = 0.015$, коэффициента диффузии $D = 2.5 \cdot 10^{-5}$ см²/с для примеси бария в виде BaO и $\alpha = 0.015$, $D = 1.0 \cdot 10^{-5}$ см²/с для примеси бария в виде BaF₂.

Полученные результаты особенно важны в практике при расчете эффективности очистки веществ, имеющих в жидком состоянии высокую вязкость, и для примесей, у которых большие значения коэффициента разделения, в том числе для примесей в виде наноразмерных гетерогенных частиц, взвешенных в жидкости и концентрирующихся в приповерхностном слое.

НОВАЯ МЕТОДИКА ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ОБРАЗЦАХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

К.К. Малышев, О.П. Лазукина, Е.Н. Волкова, М.Ф. Чурбанов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, expo@ihps.nnov.ru

Рассмотрение содержания примеси как случайной величины позволяет получить значения интегральных характеристик примесного состава образца: область концентрации, типичную для основной части примесей, и оценку величины суммарного содержания, характеризующего степень чистоты образца. Используются как найденные содержания, так и пределы обнаружения. Развитие данного подхода связано с представлением всей совокупности примесей как набора отдельных классов. Это повышает точность оценок суммарного содержания, так как учитывается, что вероятность наблюдения высоких концентраций зависит от того, к какому классу относится примесь.

Если все множество примесей в образце разложить на составляющие классы, то по каждому из них получим оценки среднего значения логарифма концентрации и суммарного содержания. Общая оценка степени чистоты образца вычисляется как сумма по классам, а ее погрешность – как погрешность суммы первых порядковых статистик N случайных величин, распределенных по логнормальному закону, где N – число классов.

Оценки интегральных характеристик каждого класса в общей совокупности образцов позволяют найти математическое ожидание величины суммарной концентрации тех классов, которые в конкретных образцах представлены только пределами обнаружения. Для этого необходимо проверить критерий подобия: гипотезу о равенстве оценок суммарного содержания классов примесей по общей совокупности образцов и средней оценки по отдельным образцам. Гипотеза принимается, если общие оценки суммарного содержания по классам не выходят за пределы доверительного интервала для оценок по отдельным образцам.

Предложенный алгоритм апробирован на массиве образцов оксидов РЗЭ Выставки-коллекции веществ особой чистоты. Элементный состав в этих образцах разложен на следующие классы: газообразующие и легкие, щелочные и щелочноземельные, переходные металлы, р-элементы, редкоземельные элементы. Такое разбиение учитывает степень распространенности и близости свойств примеси и основного вещества.

Получены оценки интегральных характеристик примесного состава и их погрешности по каждому из классов примесей в отдельных образцах и во всей совокупности образцов. Основной вклад в суммарное содержание дают примеси газообразующих и легких элементов – $4 \cdot 10^{-2}$ мас. %, а так же примеси-аналоги (РЗЭ) – $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Наиболее низкое содержание имеют примеси р-элементов. Показано, что функция распределения логарифма содержания всей совокупности примесей в рассмотренных образцах имеет мультимодальный характер. Сравнение оценок суммарного содержания по всей совокупности примесей и по сумме классов показало, что последние имеют в основном более низкую случайную погрешность. Устраняется систематическая погрешность, связанная с зависимостью вероятности наблюдения высоких содержаний от принадлежности примеси своему классу. На основе критерия подобия сделан вывод о содержании примесей р-элементов в тех образцах, где они представлены только пределами обнаружения ($2 \cdot 10^{-5}$ мас. %). Предложенная методика использована в новой версии паспорта Выставки-коллекции.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ AS-S К КВАРЦЕВОМУ СТЕКЛУ

*С.В. Мишинов*¹, *В.С. Ширяев*¹, *Г.Е. Снопатин*¹, *М.Ф. Чурбанов*¹,
*Д.А. Казаков*², *В.А. Горохов*², *Л.А. Игумнов*²

¹ ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49

² Нижегородский национальный исследовательский университет им. Н.И.Лобачевского,
г. Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23
ser.mishinov@yandex.ru

При получении заготовок из халькогенидных стекол методом литья из расплава качество получаемых образцов во многом определяется адгезией расплава халькогенидного стекла к материалу аппаратуры, в качестве которого, как правило, выступает кварцевое стекло. Сведения о величине адгезии между халькогенидным и кварцевым стеклом и ее температурной зависимости необходимы для выбора оптимальных условий при изготовлении халькогенидных оптических элементов с малodefектной поверхностью и с наименьшим загрязнением частицами SiO_2 .

Халькогенидные стекла системы As-S относятся к наиболее перспективным стеклам для волоконной оптики среднего ИК-диапазона. Это обусловлено их высокой прозрачностью в ближнем и среднем ИК-диапазоне от 0.6 до 10 мкм, низкими оптическими потерями, устойчивостью к кристаллизации и действию окружающей среды. Однако, высокая адгезия данных стекол к кварцевому стеклу может привести к загрязнению поверхностных слоев получаемых образцов частицами материала контейнера [1]. Причиной высокой адгезии может быть шероховатость поверхности кварцевых ампул и химическое взаимодействие атомов элементов макрокомпонентов халькогенидного стекла с элементарными и сложными дефектами кварцевого стекла. При охлаждении образец сульфидно-мышьякового стекла претерпевает значительно большее изменение размеров, чем кварцевая ампула, из-за значительной разницы в их коэффициентах линейного термического расширения, что может привести к механическому отрыву частиц кварца от стенок аппаратуры.

Исследование адгезии между кварцевым стеклом и халькогенидными стеклами составов в ряду $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ – $\text{As}_{42}\text{S}_{58}$ при их охлаждении из расплавов в области температур отжига осуществляли методом равномерного (нормального) отрыва. Этот метод используется для измерения величины усилия, необходимого для отделения адгезива от субстрата одновременно по всей площади контакта. Адгезию характеризуют усилием, необходимым для отделения адгезива от субстрата, отнесенным к площади поверхности контакта [2]. Результаты исследования показали, что напряжение отрыва при адгезии к кварцевому стеклу для исследованных халькогенидных стекол экспоненциально зависит от температуры испытания. Максимум зависимости напряжения отрыва приходится на температуру стеклования адгезива и составлял для стекла As_2S_3 4,2 МПа, а для стекла $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ – более 11 МПа. Адгезионная прочность так же возрастает с увеличением температуры контакта, времени выдержки и шероховатости субстрата. Исследовано поверхностное натяжение расплава стекла As_2S_3 и смачивание им поверхности кварцевого стекла. Установлено, что величина напряжения отрыва отвержденного стеклообразного сульфида мышьяка от кварцевой подложки линейно зависит от величины работы адгезии расплава халькогенидного стекла к поверхности субстрата.

1. Yasushi Hasegawa, Hideo Tagai. Process for Preparing a Chalcogenide Glass Having Silicon Containing Layer and Product: Patent US 3901996 A. National Institute for Researches in Inorganic Materials, Ibaraki. Japan, 1973.
2. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. М.: Мир, 1991. 484 с.

40 ЛЕТ ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

М.Ф. Чурбанов, Е.Н. Волкова, О.П. Лазукина, К.К. Малышев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, expo@ihps.nnov.ru

Одним из важнейших этапов формирования и развития химии высокочистых веществ явилось создание в 1974 году Всесоюзной постоянно-действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты. Работа Выставки-коллекции направлена на решение фундаментальной проблемы химии высокочистых веществ - исследование их примесного состава и достигнутого уровня чистоты. Выставка-коллекция веществ особой чистоты была создана усилиями целого поколения специалистов, работающих в этой области. К концу 70-х годов коллекция насчитывала более 180 образцов, была создана база данных, а в дальнейшем – информационно-расчетная система «Высокочистые вещества и материалы». Разработана методология работы Выставки-коллекции и научно обоснован выбор в качестве основного критерия степени чистоты величины суммарного содержания примесей по результатам анализа. Впоследствии исследованы закономерности примесного состава высокочистых веществ и на их основе разработаны методики оценки полноты и правильности данных анализа, а также оценки полного примесного состава высокочистого вещества. В 80-е годы с использованием образцов Выставки достаточно полно исследовано относительное остаточное сопротивление металлов, изучена теплоемкость металлов и полупроводников. Контроль качества образцов наноматериалов – задача, возникшая в 2000-х. На основе образцов Выставки-коллекции реализована программа метрологической аттестации стандартных образцов состава для аналитического контроля наноматериалов (участники программы: ИХВВ РАН, ОАО «Гиредмет», ИПТМ РАН, ИНХ СО РАН). В течение 40 лет Выставка является не только научным проектом, но и инструментом мониторинга, актуализируя данные по научным разработкам, организациям-изготовителям, ассортименту и качеству высокочистых веществ в нашей стране и за рубежом.

В настоящее время фонд Выставки-коллекции насчитывает 658 образцов высокочистых веществ и материалов. Сформировались разделы простых веществ (элементов), летучих соединений (хлориды, гидриды, металлоорганические соединения), твердых веществ сложного состава (оксиды, галиды, полупроводниковые соединения), коллекция высокочистых оптических материалов, раздел стандартных образцов состава высокочистых веществ. В последнее время выставка активно пополняется микро и нанопорошками оксидов металлов, изотопнообогащенными простыми веществами и их летучими соединениями. В докладе будут приведены результаты информационного поиска по современному (2015 год) уровню чистоты простых веществ, производимых в России и мире. С учетом данных Выставки-коллекции, зарубежных и российских предприятий, оценен достигнутый уровень чистоты простых веществ. 42 элемента из 76, представленных образцами на Выставке-коллекции, соответствуют достигнутому в настоящее время мировому уровню чистоты или близки к нему; 7 из них до сих пор определяет этот уровень (Y, W, Ag, Si, Ge, Sn, S). Уровень чистоты возрастает, особенно для элементов 11-15 групп Периодической системы: для всех элементов этих групп достигнут уровень не ниже 99,9999 % основного вещества. Круг веществ высокой чистоты и набор свойств, их характеризующих, расширяется; возникают новые задачи, для решения которых необходима работа Выставки; открываются современные перспективы её развития в контексте охватываемых ею областей науки.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ ПО ДАННЫМ ДСК

А.Д. Плехович, А.М. Кутьин, А.А. Сибиркин

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород

e-mail: plehovich@gmail.com

Теллуритно-молибдатные стекла [1,2] характеризуются низким оптическим поглощением в видимой и ближней ИК областях спектра, а потому являются перспективными материалами для волоконной оптики.

Одной из возможных причин возникновения дополнительных оптических потерь в стекле является образование кристаллических включений, возникающих при неоптимальных температурных режимах охлаждения расплава и термообработки образцов. До настоящего времени кинетика кристаллизации стекол этой системы не изучалась.

Для исследования кристаллизации стекол широко используют методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Существующие методики математической обработки кристаллизационных пиков, как правило, не в полной мере учитывают неизотермичность измерений ДСК. Существенным их недостатком является физически не обоснованная зависимость ряда модельных параметров от скорости нагревания.

Исследование кристаллизации теллуритно-молибдатных стекол проводилось на образцах пяти составов: $(\text{TeO}_2)_{0,75}(\text{MoO}_3)_{0,25}$, $(\text{TeO}_2)_{0,65}(\text{MoO}_3)_{0,35}$, $(\text{TeO}_2)_{0,60}(\text{MoO}_3)_{0,40}$, $(\text{TeO}_2)_{0,55}(\text{MoO}_3)_{0,45}$ и $(\text{TeO}_2)_{0,45}(\text{MoO}_3)_{0,55}$. Измерения были выполнены на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch при скоростях нагревания 5, 10, 15 и 20 К/мин в потоке аргона 34 мл/мин. Для анализа процессов кристаллизации в указанных стеклах использована оригинальная методика, в которой наличие явного выражения зависимости $\alpha(t, T)$ позволило упростить задачу параметризации при обработке кристаллизационных ДСК-пиков, сведя её к стандартным процедурам минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных и рассчитанных значений ДСК сигнала.

Выводы по результатам проведенной работы:

1. Разработана новая методика обработки кристаллизационных пиков с учетом неизотермичности ДСК измерений. Основой методики явилась модификация полуэмпирического варианта (Ерофеев) теории кристаллизации Колмогорова-Джонсона-Мейла.
2. Для серии образцов стекол $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x$ $x = 0.25 - 0.55$ по найденным параметрам рассчитаны зависимости степеней кристаллизации $\alpha(t, T)$ от времени и температуры, способствующие поиску оптимальных режимов термообработки.
3. Особенности кристаллизации, проявившиеся в виде дополнительных пиков, в соответствии с имеющейся в литературе фазовой диаграммой, обусловлены кристаллизацией фазы Te_2MoO_7 и, в зависимости от состава, дополняющих её фаз исходных компонентов TeO_2 и MoO_3 .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-03-31376 мол_а.

Литература

1. Stkuja T., Moshida N., Ogawa S. Structural study of $\text{MO}_3 - \text{TeO}_2$ glasses// J. Non-Cryst. Solids. 1995. V.185. P.135-144.
2. Сибиркин А.А., Замятин О.А., Торохова Е.В., Чурбанов М.Ф., Сучков А.И., Моисеев А.Н. Получение смесей оксидов теллура и молибдена совместным осаждением из водных растворов // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1333 – 1336.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННО-УСТОЙЧИВЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

А.М. Кутьин, А.Д. Плехович

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород

e-mail: kutyin@ihps.nnov.ru

При обязательном наличии подходящих оптических характеристик получение волоконных световодов – комплексная задача, включающая:

- ✓ синтез высокочистых стеклообразных заготовок из предварительно очищаемых прекурсоров;
- ✓ термообработку заготовок с последующей вытяжкой волокон из их расплавов.

На всех этапах получения световода, кроме химической чистоты требуется обеспечить фазовую чистоту стекла, т. е. отсутствие или минимальное число кристаллических включений - возможного источника оптических потерь.

Введением соответствующей модифицирующей добавки, например, оксида лантана на уровне нескольких процентов в теллуритно-вольфраматные стекла удается существенно повысить кристаллизационную устойчивость таких стекол. Кристаллизация не проявляется при исследовании массивных образцов таких стекол методом ДСК. Вместе с тем, возможные дефекты на внешней границе заготовок, а так же на границе сердцевина-оболочка могут стать причиной оптических потерь в готовых световодах, в том числе из-за неоптимальных режимов их вытяжки.

Для «проявления», т.е. усиления кристаллизационных явлений в теллуритных стеклах проведено ДСК исследование гранулированных и последовательно фракционированных по размерам образцов. Выявлено, что в таких поверхностно-дефектных образцах кристаллизация наблюдается непосредственно перед плавлением. Кристаллизационные пики сразу переходят в пики плавления закристаллизовавшейся массы.

Для обработки полученной информации о совмещенных процессах кристаллизации-плавления и выявления закономерностей температурного и временного поведения степени кристаллизации от дисперсности и условий термообработки создана новая методика. Её основой явился полуэмпирический вариант теории Колмогорова-Джонсона-Мейла, близкий к ранее предложенному Ерофеевым. Степень кристаллизации в этой модели имеет вид

$$\alpha(t, T) = \frac{1}{(1 + 1/\tau^n)^p}$$

где $\tau = k \cdot t$, $k = A \exp(-E_a/(RT))$, n , p -степенные параметры. Для взаимосвязанного процесса кристаллизация – плавление, как и для всех обратимых реакций, потребовалось использование термодинамических данных. Соответствующий термодинамический фактор введен в модель по методу Франк – Каменецкого.

Выводы:

1. Разработана учитывающая неизотермичность измерений ДСК новая модель для анализа пиков кристаллизация–плавление в условиях частичной кристаллизации стекол.
2. Полученные зависимости $\alpha(t, T)$ прогнозируют температурно-временные режимы вытяжки, минимизирующих кристаллические включения.
3. По уменьшающейся степени кристаллизации с увеличением размера гранул в ряду образцов разной дисперсности возможна экстраполяционная оценка кристаллизационной способности массивного образца.

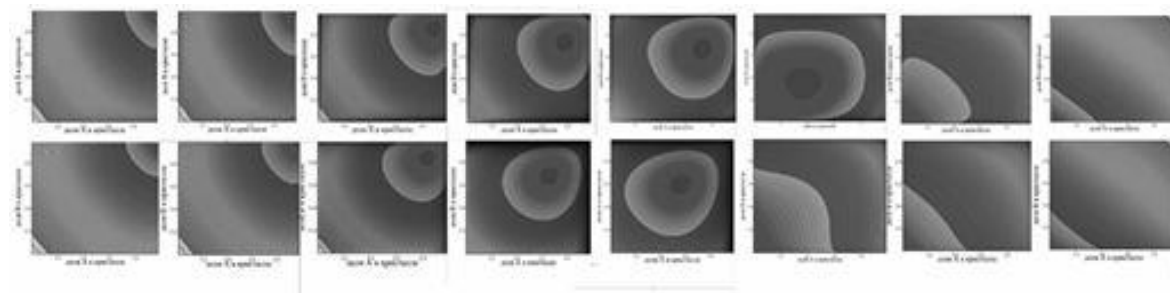
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-03-31376 мол_а.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ И МЕТАСТАБИЛЬНАЯ ФАЗА В СИСТЕМАХ NaCl-KCl

В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: Chichouline_Alex@live.ru

Предложено термодинамическое описание фазового равновесия в системе малого размера. Построена зависимость фазового состава кристаллов, выпадающих при испарении капли водного раствора KCl – NaCl при нормальных условиях, от размеров и концентрации капли. Эти соли практически не сокристаллизуются в нормальных условиях и образуют непрерывные твердые растворы выше 500 °С. Предполагалось, что в сферической капле раствора малого размера при пересыщении могут образоваться либо два кристалла чистых солей KCl и NaCl, либо один кристалл твердого раствора, метастабильного при нормальных условиях. В качестве критерия отбора фазового состава использован минимум функции Гиббса системы G . Образуются включения новых фаз кубической формы. Условия сохранения вещества в системе однозначно определены концентрацией компонентов и радиусом капли. При построении функции Гиббса системы учтен вклад поверхностной энергии всех границ раздела фаз. Функция Гиббса при разных размерах и составе капли отображена на единичной плоскости с координатами "доля компонента 1 в кристалле", "доля компонента 2 в кристалле". На рис. представлены функции Гиббса для систем с равной мольной концентрацией NaCl и KCl.



В верхнем ряду приведена функция Гиббса системы с одним кристаллом метастабильного твердого раствора, в нижнем – с индивидуальными кристаллами NaCl и KCl. По оси абсцисс отложена доля NaCl, перешедшего из раствора в кристалл, по оси ординат – доля KCl, перешедшего из раствора в кристалл. Радиус капли слева направо равен 163 нм, 83 нм, 71 нм, 68 нм, 62 нм, 57 нм. Черная окраска соответствует минимумам.

В системах субмикронного и нанометрового размеров фазовый и химический состав системы существенно зависит от размера системы. При уменьшении размера системы образование метастабильной фазы становится более термодинамически выгодным (70 – 60 нм), при ещё меньших размерах кристаллическая фаза неустойчива. Выполненные термодинамические оценки позволяют утверждать, что спрей-технологии позволяют синтезировать метастабильные при обычных условиях твердые и жидкие фазы. Коллоидные частицы, возникающие в процессе очистки, могут содержать существенное количество примесей.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 13_03_12225, № 15-33-50072).

НОВЫЕ ПОСТУПЛЕНИЯ НА ВЫСТАВКУ-КОЛЛЕКЦИЮ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ В 2007-2014 ГОДАХ

О.П. Лазукина, Е.Н. Волкова, К.К. Малышев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, expo@ihps.nnov.ru

Примесный состав высокочистых веществ - одна из основных, фундаментальных характеристик, требующих полного и достоверного определения содержания конкретных примесей. Одной из задач Выставки-коллекции веществ особой чистоты является сбор и аттестация образцов высокочистых веществ различных классов и составление реальной картины о степени чистоты веществ и тенденции ее изменения во времени. Информация о примесном составе и уровне чистоты образцов, поступивших на Выставку-коллекцию до 2007 года, представлена в [1, 2].

В 2007-2014 годах поступило 59 образцов 57 веществ из 14 институтов и научно-производственных предприятий, из них 23 образца 22 простых веществ (элементов), 4 летучих соединения, 32 образца 31 молекулярных твердых веществ и материалов. Совместно с рядом организаций создано 36 стандартных образцов состава простых веществ и оксидов для метрологического обеспечения аналитического контроля наноматериалов [3]. Ежегодное поступление составило в среднем 12 образцов, что в настоящее время является высоким показателем. Впервые представлены образцы высокочистых изотопно-обогащенных и моноизотопных ^{74}Ge , ^{32}S , ^{80}Se , $^{28}\text{SiH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ (ИХВВ РАН), два образца простых веществ поступили в форме нано-структур (НИИОСЧМ, ИПТМ РАН); раздел молекулярных соединений пополнился образцами отсутствовавших ранее на Выставке оксидов и галидов (ООО «Ланхит», ИХВВ РАН, НИИОСЧМ, ИНХ СО РАН, ЗАО «Промхимпермь»), новых типов халькогенидных стекол (ИХВВ РАН). Общее число образцов Выставки-коллекции достигло 658.

Образцы анализировались спектральными, масс-спектрометрическими и хроматографическим методами в аналитических лабораториях ИХВВ РАН, ОАО «Гиредмет», ИПТМ РАН, ИНХ СО РАН. По результатам анализа проведена аттестация образцов, в ИРС «Высокочистые вещества и материалы» сформированы их паспорта. В докладе представлены данные о примесном составе новых образцов и уровне их чистоты в сравнении с современным мировым уровнем. 11 из 23 образцов простых веществ и все летучие соединения 2007-2014 годов сопоставимы по суммарному содержанию примесей с лучшими образцами Выставки-коллекции, поступившими ранее, либо превосходят их по уровню чистоты; 5 соответствует мировому уровню или определяют его. 27 из 32 образцов молекулярных твердых веществ поступили на Выставку-коллекцию впервые, большинство из них наиболее чистые среди получаемых в нашей стране и за рубежом.

Литература.

1. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
2. Волкова Е.Н., Ковалев И.Д., Лазукина О.П., Малышев К.К., Чурбанов М.Ф. /Примесный состав новых образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорганические материалы. 2007. Т.43. №12. С.1-7.
3. Карпов Ю.А., Ковалев И.Д., Лазукина О.П., Барановская В.Б., Главин Г.Г., Карандашев В.К., Филиппов М.Н. / Стандартные образцы высокочистых веществ для метрологического обеспечения аналитического контроля наноматериалов и их высокочистых прекурсоров // Измерительная техника. 2011. №9. С.40-44.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВИХРЕЙ В ВЕРТИКАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ СЛОЕВ CdHgTe

Л.В. Шабарова, Ю.П. Кириллов

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород,
ГСП-75, ул.Тропинина, 49,
lubov_shabarova@mail.ru

Понимание термо- и газодинамики взаимодействия потоков водорода, металло-органических соединений и ртути в процессе роста эпитаксиальных слоев в вертикальном МOCVD-реакторе позволит контролируемо варьировать условия эксперимента с целью получения гетероструктур КРТ с необходимой степенью однородности состава по площади и толщине.

Для глубокого изучения газодинамических процессов, имеющих место в ходе осаждения КРТ, информативным и доступным инструментом являются методы вычислительной гидродинамики.

Целью работы является поиск газодинамических причин возникновения вихрей в реакторе и исследование влияния вихреобразования на однородность состава осаждаемого на подложке КРТ.

Исследование нестационарного потока многокомпонентной газовой смеси (водород, пары ртути, диметилкадмий - ДМК, диэтилтеллур - ДЭТ, диизопропилтеллур - ДИПТ, легирующие соединения) в проточном вертикальном реакторе проводилось на основе построенной трехмерной математической модели, учитывающей конвективный массо- и теплоперенос, сжимаемость, вязкость и теплопроводность компонентов, а также турбулизацию газового потока.

Выявлено, что причиной неоднородности распределения концентраций компонентов вблизи подложки является вихрь, вращение которого частично компенсирует неоднородность состава газовой смеси над подложкой во времени. Разработана методика количественной оценки степени неоднородности состава газовой смеси вблизи подложки.

Установлены газодинамические причины образования вихрей в реакторе, а именно различие в вязкостях и линейных скоростях газовых сред. Найдены параметры газовых потоков, поступающих в реактор, позволяющие сделать работу вихря не только контролируемой, но и направить ее в позитивное русло для существенного улучшения однородности состава газовой смеси над подложкой.

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ФТОРХЛОРИДОВ КРЕМНИЯ В SiCl_4

А.Н. Колесников, А.Д. Буланов, В.В. Балабанов

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН

Нижний Новгород, 603950, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

E-mail: kolesnikov@ihps.nnov.ru

В процессе синтеза SiCl_4 по реакции $3\text{SiF}_4 + 4\text{AlCl}_3 = 3\text{SiCl}_4 + 4\text{AlF}_3$ образуются промежуточные фторхлориды кремния. Возможными способами очистки продукта от этих примесных веществ являются парциальная конденсация SiCl_4 из исходной газовой смеси или его дистилляция. При планировании эксперимента требуются предварительные оценки коэффициентов распределения примесных веществ между газовой и твердой или газовой и жидкой фазами очищаемого вещества. В настоящее время имеется ряд методов расчёта этих величин. Особый интерес представляют те, что основаны на использовании модели потенциала взаимодействия молекул в растворе. В таких методах расчёт коэффициентов распределения $K_{I,II}$ между фазами I и II можно производить по формуле [1] $\ln(K_{I,II}) = \Delta\mu_{II}^+ - \Delta\mu_{I}^+$, где $\Delta\mu_{II}^+$, $\Delta\mu_{I}^+$ - разность безразмерных конфигурационных химических потенциалов примеси и основного компонента соответственно в фазах I и II.

Часто используемым является потенциал Леннарда-Джонса $U(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\sigma_{ij}/r \right)^{12} - \left(\sigma_{ij}/r \right)^6 \right]$, где r – расстояние между молекулами. Определение значений параметров ϵ и σ представляет собой отдельную задачу. В литературе описаны способы их вычисления, основанные на вязкости, параметрах критической и тройной точки веществ, зависимости давления насыщенных паров от температуры и т.д. Эти методы дают заметно отличающиеся значения, которые могут привести к неоднозначным выводам по рассматриваемым проблемам.

С целью выбора оптимального варианта определения значений параметров ϵ и σ и метода расчёта коэффициентов распределения примесей (фторхлоридов) в тетрафторхлориде кремния были обработаны массивы расчётных значений указанных величин с использованием различных теоретических моделей. Среди них, кроме известных идеальных моделей, расчёты проводили по теории конформных растворов (ТКР) [2], некоторым вариантам теории свободного объёма [3], методу деформируемых ячеек (МДЯ) [4], по аппроксимациям расчётов методом Монте-Карло (МК) [5].

Сделаны следующие выводы. В связи с тем, что процесс проводится при температурах, близких к точке плавления основного вещества, наиболее согласованные результаты различных теорий и имеющихся экспериментальных данных даёт метод расчёта параметров ϵ и σ по термодинамическим характеристикам тройной точки веществ. Наиболее надёжные результаты получены с использованием ТКР (жидкость-пар), а также МДЯ и МК (жидкость-кристалл).

Литература

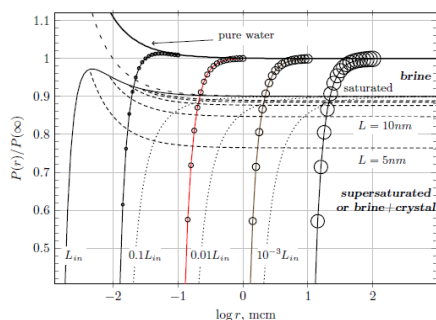
1. Колесников А.Н., Широбоков М.Я., Яньков С.В. Докл. АН СССР. 1980. Т.250. № 4. С.884.
2. Яньков С.В., Степанов В.М. Журнал физической химии. 1977. Т. 51. № 7. С. 1722.
3. Степанов В.М., Колесников А.Н. Термодинамика межфазного распределения примесей при получении высокочистых веществ. //ИХВВ РАН. 2013. 204 с.
4. Колесников А.Н., Степанов В.М., Яньков С.В. Журн. физ. химии. 1980. Т.54. № 12. С. 3042-3045.
5. Колесников А.Н., Степанов В.М., Яньков С.В. Журн. физ. химии. 1985. Т.59. №1. С.83.

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА

Е.К. Тутаева¹, В.Б. Федосеев¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород,
проспект Гагарина 23
zhe_1604@mail.ru

Согласно термодинамической модели [1, 2], в системах малого объема при фазовых превращениях может быть достигнуто высокое пересыщение раствора вплоть до термодинамического запрета кристаллизации. В докладе описаны наблюдения, подтверждающие эти закономерности, в частности продемонстрировано “неоствальдовское” поведение в ансамбле микроразмерных капель растворов кристаллических веществ, при котором время жизни мелких капель существенно превышает время испарения и кристаллизации в крупных. Экспериментально показано увеличение растворимости кристаллических веществ и достижение высокого пересыщения при малом объеме системы.



На рисунке приведена зависимость давления насыщенного пара воды над каплями дигидрофосфата калия разного размера без кристалла и каплями, содержащими кристалл, от десятичного логарифма текущего радиуса капли. $P(r)$ – давление насыщенного пара в рассматриваемой точке, $P(\infty)$ – давление насыщенного пара воды над плоской поверхностью. Верхняя линия отражает давление насыщенного пара над

чистой водой, следующие сверху – давление насыщенного раствора над каплями разного размера без кристалла. Пунктирные горизонтальные линии отражают поведение давления насыщенного пара над каплями раствора. Серия пунктирных вертикальных линий описывает давление пара над каплями, внутри которых образовался кристалл, размер которого $L = 2\sqrt{3}/3 r$ – ребро куба, вписанного в сферу радиуса r . Над исходными каплями разбавленного раствора давление сопоставимо с давлением пара над каплями чистой воды. При испарении растет концентрация раствора, давление пара над ней уменьшается до тех пор, пока в капле не появится зародыш. Возникновение зародыша и рост кристалла сопровождается увеличением давления. Над большей каплей при образовании зародыша давление восстанавливается до давления пара над насыщенным раствором. В каплях среднего размера для образования зародыша раствору необходимо стать пересыщенным. В мелких каплях образование кристалла невозможно.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 15-33-50072).

1. В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. *ЖФХ*. 2014, **88(3)**, 446-451.
2. В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. *Письма в ЖЭТФ*, 2013, **97**, 473-477.

ЭФФЕКТ ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ КРЕМНИЙ – ФТОРОПЛАСТ – ВОДНЫЙ РАСТВОР NaCl – КРЕМНИЙ: РОЛЬ КЛАСТЕРОВ $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ И КОНТАКТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Д.И. Тетельбаум, В.С. Туловчиков, Е.В. Курильчик, Ю.А. Менделева

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, tetelbaum@phys.unn.ru

В работе установлен новый эффект, заключающийся в следующем. На крышку плоского цилиндрического сосуда из фторопласта помещались два образца кремния. Один из них («передатчик») облучался светом лампы накаливания (мощность 20 Вт), другой («приемник») находился в области тени на расстоянии до 4 см от приемника. Показано, что в случае, когда сосуд заполнен раствором NaCl (раствор контактирует с фторопластовой крышкой), облучение образца-передатчика приводит к изменению микротвердости образца-приемника. Это свидетельствует об изменении состояния системы дефектов в приемнике.

Данный эффект наблюдается лишь при определенных условиях. Во-первых, он не имеет места, когда с одного или обоих образцов перед облучением удален естественный окисел (ЕО). Во-вторых, эффект наблюдается лишь в некотором интервале концентраций NaCl – от 0,1 до 5 мас. %.

При объяснении эффекта мы использовали модель [1], разработанную нами для случая облучения светом одиночных образцов, согласно которой дальнodelствующее влияние облучения связано с генерацией в ЕО гиперзвуковых волн (ГЗВ), воздействующих на систему дефектов кремния. ГЗВ генерируются в случае циклического пространственного перераспределения электронов между ловушечными центрами ЕО и связанных с этим колебаний электрического поля миллиметрового диапазона. Эти колебания, в свою очередь, приводят к гиперзвуковым колебаниям наноблоков ЕО. Распространение ГЗВ внутри раствора вдоль границы с фторопластом связано, по-видимому, с наличием у границы ориентированных кластеров (диполей) $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ [2], образующих своеобразный акустический волновод. При больших концентрациях NaCl образование кластеров затруднено вследствие перекрытия сфер действия ионов Na^+ или нарушения ориентации кластеров из-за кулоновского отталкивания одноименных полюсов диполей.

Таким образом, наличие ионов Na^+ в растворе, образующих кластеры с H_2O , и контактные явления на границе фторопласт – раствор обеспечивают дальнodelствующее влияние облучения в рассматриваемой системе.

Данный эффект представляет интерес для физиков, химиков, а также специалистов в области изучения влияния миллиметровых волн на живые организмы.

Литература.

1. Левшунова В.Л., Похил Г.П., Тетельбаум Д.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. №3. С. 76.
2. Хахалин А.В. /Влияние низкоинтенсивного электромагнитного поля на водные кластеры в присутствии ионов//Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва, 2006. 24 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОПТИКИ

Т.К. Менщикова, В.А. Федоров, С.А. Борисов, В.Н. Потолоков, Н.А. Потолоков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, ГСП-1, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, e-mail: fedorov@igic.ras.ru

Создание приборов и устройств микроэлектроники и оптики с принципиально новыми функциональными возможностями в значительной мере зависит от качества исходных веществ и материалов $A^{III}B^V$ на их основе. Необходимы вещества с минимальным суммарным содержанием лимитируемых микропримесей не более $1 \cdot 10^{-4}$ мас.%. При этом основополагающим является изучение фазового равновесия в системах «основное вещество – примесь» с целью определения коэффициентов разделения (распределения), характеризующих принципиальную возможность глубокой очистки конкретного вещества.

В настоящей работе приведены результаты исследований по изучению равновесия жидкость – пар, твердое тело – пар, жидкость – жидкость, жидкость – кристалл в системах, подлежащих глубокой очистке методами ректификации, адсорбции, экстракции и кристаллизации. Объекты исследований – трихлорид мышьяка и элементный мышьяк, получаемые из традиционного и нетрадиционного сырья. Трихлорид мышьяка является важнейшим промежуточным продуктом в технологии высокочистого мышьяка.

Из анализа значений α в системах $AsCl_3$ – примесь следует ожидать, что процесс ректификационной очистки $AsCl_3$ лимитируют примеси хлорорганических (C_2Cl_4 , $1,1,2,2-C_2H_2Cl_4$, $1,2-C_2H_4Cl_2$, $CH_2ClCOCl$) и мышьякорганических (CH_3AsCl_2 , $C_2H_5AsCl_2$) веществ, кремния (Si_2Cl_6 , Si_2OCl_6) и халькогенов (S_2Cl_2 , $SOCl_2$, $SeOCl_2$). Полученные данные по статике, кинетике и гидродинамике ректификации позволили провести расчет процесса глубокой очистки $AsCl_3$.

Изучение фазового равновесия жидкость – пар в системе $AsCl_3$ – HCl – H_2O позволило оптимизировать процесс выделения $AsCl_3$ из раствора, что подтверждено результатами экспериментов по извлечению $AsCl_3$ из реальных растворов, образующихся при получении высокочистого трихлорида мышьяка. Степень извлечения $AsCl_3$ превышает 70% при $70^\circ C$ в аппарате с одной ступенью разделения, что значительно эффективнее известных методов.

Полученные данные по фазовому равновесию газ – твердое тело ($AsCl_3$ – уголь БАУ) позволяют рассматривать адсорбцию как важнейшую стадию в комплексной технологической схеме получения летучих высокочистых веществ, в том числе мышьяка.

Для обоснования перспективности применения стадии экстракционной очистки $AsCl_3$ из растворов HCl в технологической цепочке получения высокочистого продукта, особенно в тех случаях, когда содержание примесей в исходном сырье значительно (до 10^{-2} мас.%) было исследовано равновесие жидкость – жидкость. Применительно к $AsCl_3$ изучена статика и кинетика этого процесса. Полученный экспериментальный материал позволил заключить, что применение стадии экстракции с использованием 12 N HCl , является перспективным в комплексной схеме получения высокочистого $AsCl_3$.

Для определения эффективных коэффициентов распределения изучено равновесие в бинарных и многокомпонентных системах кристалл – расплав (мышьяк-примесь). Выполнен комплекс физико-химических исследований по глубокой очистке элементного мышьяка методом направленной кристаллизации. Разработана технологическая схема процесса ГНК для получения высокочистого мышьяка квалификации 99,99999 мас. %.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ SiF_4 И GeF_4 В НЕРАВНОВЕСНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

Р.А. Корнев, П.Г. Сенников, Л.А. Мочалов

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН,
603950 Нижний Новгород, ул.Тропинина 49, Россия

kornev@ihps.nnov.ru

Исследование плазмохимических процессов водородного восстановления тетрафторидов кремния и германия вызывает интерес в связи с использованием этих веществ для получения солнечных элементов различного типа, тонкопленочных транзисторов и других устройств. С другой стороны, эти фториды являются рабочими газами для разделения изотопов кремния и германия центробежным методом. Одним из методов выделения из них целевых изотопов в виде тонких пленок или крупноблочных кристаллов служит метод химического осаждения из газовой фазы, инициируемый плазмой, поддерживаемой соответствующим разрядом. К сожалению, сведений о механизме процессов, протекающих в плазме в каждом конкретном случае, известно мало, особенно по тетрафториду германия.

В докладе рассматриваются результаты сравнительного экспериментального изучения механизмов водородного восстановления SiF_4 и GeF_4 в условиях ВЧ (13.56 МГц) разряда методом эмиссионной спектроскопии. Спектры исследовались в диапазоне 350-950 нм на приборе HR4000CJ-UV-NIR. Мощность (W), подводимая к зоне плазменного разряда, определялась калориметрическим методом и составляла 500 ± 10 Вт. Мольное соотношение реагентов $[\text{H}_2]:[\text{SiF}_4]$ и $[\text{H}_2]:[\text{GeF}_4]$ поддерживали постоянным и равным 6. Давление в ходе эксперимента варьировали от 0,1 до 5 Торр.

В спектре смеси $\text{H}_2 + \text{SiF}_4$, наблюдаются интенсивные линии при 220; 440.5; 486.13; и 656.2 нм. Кроме того, в диапазоне 410-430 нм наблюдается ряд линий слабой интенсивности. Линия с длинной волны 220 нм соответствует испусканию радикала $\text{SiF}_3^\cdot$, линия с длинной волны 440.6 нм – радикалу $\text{SiF}^\cdot$. В диапазоне длин волн 410-430 нм наблюдается эмиссия радикала $\text{SiH}^\cdot$. Линии при 486.13 и 656.2 нм отвечают испускания атомарного водорода H_β и H_α соответственно. Отметим, что в спектре отсутствуют линии соответствующие свободному фтору F (703.75 нм) и кремнию Si (504.1; 505.6 нм).

В спектре смеси $\text{H}_2 + \text{GeF}_4$ также наблюдаются линии соответствующие атомарному водороду. Ряд линий слабой интенсивности регистрируемый в диапазоне 390 – 520 нм, принадлежит радикалу $\text{GeF}^\cdot$. Атомарный фтор, регистрируется на 703,75 нм. Линий в области 320 – 390 нм, соответствующих радикалу GeF_2 , не наблюдается.

Отличия в спектрах химически-активной плазмы изученных фторидов свидетельствуют о различиях в механизмах реакций восстановления, несмотря на их общую радикальную природу. Ответственными за образование и последующее осаждение частиц кремния в изученных условиях являются радикалы $\text{SiF}_3^\cdot$, $\text{SiF}^\cdot$ и $\text{SiH}^\cdot$. В случае тетрафторида германия основную роль играют радикалы $\text{GeF}^\cdot$.

2. Моноизотопные вещества

ВЫСОКОЧИСТЫЕ ГИДРИДЫ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОИЗОТОПНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Д. Буланов¹, А.П. Котков²

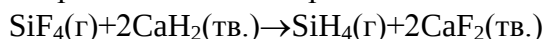
1 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, г. Нижний Новгород, Россия

bulanov@ihps.nnov.ru

2 Открытое акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Салют» г. Нижний Новгород, ул. Ларина, 7

В последние годы активно ведутся исследования в области получения изотопно обогащённых веществ, имеющих высокую степень изотопной и химической чистоты. Наилучшие возможности для получения высокочистых изотопных разновидностей кремния и германия имеет гидридный метод, включающий стадии синтеза, глубокой очистки и термического разложения моноизотопного гидрида.

Изотопы кремния были выделены из тетрафторида кремния с природным изотопным составом центрифужным методом. Моноизотопные моносиланы $^{28}\text{SiH}_4$ (99,997 % ат.), $^{29}\text{SiH}_4$ (99,909 % ат.) и $^{30}\text{SiH}_4$ (99,944 % ат.) были получены по реакции тетрафторида кремния с гидридом кальция в проточной системе:



Гидрид кальция синтезировали из металлического дистиллированного кальция и водорода, очищенного диффузией через палладиевую мембрану. Выход силана по тетрафториду кремния составлял 93- 95 %. Содержание примесей в полученных моносиланах установлено хромато-масс-спектрометрическим анализом и находится, в зависимости от химической природы примесного вещества, в интервале 10^{-1} - 10^{-6} мол. %.

Глубокая очистка моносиланов проведена методом периодической низкотемпературной ректификации в насадочной металлической колонне со средним кубом в режиме отбора примесей из нижней и верхней разделительных секций. Получены высокочистые силаны с содержанием углеводородов C_1 - $\text{C}_9 < 5 \times 10^{-6}$, алкилсиланов на уровне 10^{-6} , дисилоксана - 10^{-5} и высших силанов - 10^{-2} мол. %. Выход очищенных моносиланов составил 80-90 %.

Изотопы германия 76, 74, 73 и 72 последовательно выделены центробежным методом из моногермана природного изотопного состава, полученного по реакции тетрахлорида германия с боргидридом натрия, и очищенного ректификацией. Содержание примесей в изотопно обогащенных моногерманах находится в интервале 10^{-2} - 10^{-6} мол. %.

Глубокая очистка моногерманов $^{76}\text{GeH}_4$ (88,14 % ат.), $^{74}\text{GeH}_4$ (99,94 % ат.), $^{73}\text{GeH}_4$ (99,89 % ат.) и $^{72}\text{GeH}_4$ (99,95 % мол.) проведена методом периодической низкотемпературной ректификации в насадочной металлической колонне со средним кубом в режиме отбора примесей из нижней и верхней разделительных секций. Содержание примесей углеводородов в очищенных моногерманах не превышает 10^{-5} , диоксида углерода - 10^{-4} , полигерманов- 10^{-2} , других примесей - $< 1 \cdot 10^{-5}$ мол. %. Выход очищенных моногерманов составил 70-80 %.

Термическим разложением из высокочистых гидридов выделены элементарные моноизотопные разновидности этих элементов. Содержание основного изотопа в полученных элементных формах не отличалось от такового в гидридах.

ПОЛУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ С ВЫСОКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ И ИЗОТОПНОЙ ЧИСТОТОЙ

Н.В. Абросимов

Leibniz Institute for Crystal Growth (IKZ), Max-Born-Str. 2, Berlin, Germany
nikolay.abrosimov@ikz-berlin.de

Получение чистых кристаллов кремния и германия – многостадийный процесс, включающий в себя очистку исходных газов методами ректификации и очистку исходного поликристаллического материала с помощью зонной плавки: бестигельной зонной плавки для кремния и горизонтальной зонной плавки для германия. Очистка в данном случае основана на сегрегации примесей на границе раздела кристалл-расплав.

Ситуация существенно усложняется в случае получения изотопных материалов, особенно кремния. Ввиду высокой химической активности расплава кремния и его соединений в газовой форме (тетрафторид кремния, силан) из процесса получения должны быть полностью исключены детали из кварца и кремнийсодержащей стали, поскольку контакт с этими материалами может привести к изотопному разбавлению высокообогащенного материала.

Существенный импульс к получению высокочистого моноизотопного кремния был задан проектом Авогадро (Project „Avogadro“ - New definition of kilogram mass), в ходе выполнения которого было произведено около 6 кг ^{28}Si , обогащенного до 99.9945 ат %. Результатом проекта стало уточнение числа Авогадра почти на порядок по сравнению со значением, используемым в настоящее время [1]. На второй стадии проекта удалось получить также около 6 кг ^{28}Si при обогащении 99.998 ат %. Движущей силой получения особочистого изотопнообогащенного германия является проект GERDA.

Сдерживающим фактором к использованию моноизотопного кремния, в том числе для исследовательских целей, является его стоимость, обусловленная сложностью и длительностью процессов его получения. Одним из начальных этапов является разделение изотопов кремния и их обогащение, осуществляемое на газовых центрифугах с использованием тетрафторида кремния природного изотопного состава. Затем проводится синтез моносилана и его глубокая очистка с использованием криофильтрации и ректификации. Получение поликристаллического стержня осуществляется путем термического разложения моносилана на поверхности затравочно стержня из ^{28}Si , полученного ранее. Перед получением конечного бездислокационного кристалла методом бестигельной зонной плавки проводится несколько проходов зоны, в том числе в вакууме, с целью удаления летучих примесей и дополнительной очистки материала. Таким образом удастся уменьшить концентрации основных примесей - кислорода и углерода - в кристалле ниже их пределов обнаружения, составляющих $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Аналогичным образом можно получить и другие стабильные изотопы кремния - ^{29}Si и ^{30}Si .

Частично полученный материал ^{28}Si был использован для проведения фундаментальных исследований в области спектроскопии примесных уровней, спинтроники, для демонстрации возможности создания квантового компьютера на моноизотопном кремнии.

Литература

1. B. Andreas et al. Counting the atoms in a ^{28}Si crystal for a new kilogram definition.// Metrologia, 48, 2011 pp. S1–S13

ОЧИСТКА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТОПНО-ЧИСТОГО ^{80}Se

М.В. Суханов, Т.В. Котерева, А.М. Гибин, А.Д. Плехович

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород,
ул. Тропинина, 49, e-mail: mrmaks@yandex.ru

Несмотря на повышенный интерес к изотопно-чистым материалам в научной литературе наблюдается недостаток сведений о фундаментальных характеристиках изотопных разновидностей многих элементов. В этой связи большой интерес вызывают изотопно-чистые халькогены, практическим применением которых может быть оптоэлектроника.

Целью работы является разработка способа очистки коммерческого высокообогащенного ^{80}Se (степень обогащения 99.9 ат. %) и определение некоторых его физико-химических характеристик.

Методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и лазерной масс-спектрометрии охарактеризован примесный состав коммерческого ^{80}Se . Предложен способ очистки малых количеств (20 г) ^{80}Se , заключающийся в химико-термической обработке его паров при 850°C на кварцевой насадке и последующей многократной вакуумной дистилляции. Получены образцы высокочистого ^{80}Se с содержанием примесей $\text{O} \leq 8 \cdot 10^{-6}$, $\text{C} \leq 1.5 \cdot 10^{-4}$, $\text{Si} - 4.5 \cdot 10^{-6}$, $\text{H} - 1.1 \cdot 10^{-5}$ мас.%, металлов – ниже предела обнаружения масс-спектрального анализа $(0.02-2) \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Закалкой на воздухе от 350°C получены образцы стеклообразного ^{80}Se . Полосы поглощения в ИК-спектре ^{80}Se при 484.5 , 737.1 , 984.5 см^{-1} идентифицированы как 1, 2 и 3 обертоны основной полосы 257.0 см^{-1} , отвечающей колебаниям связи Se–Se в цепочках. В спектрах селена ^{80}Se наблюдается сдвиг собственных и примесных (Se–H) полос поглощения на $\sim 0.3-6.9 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область по отношению к селену природного изотопного состава. Величина сдвига удовлетворительно совпадает с теоретическим значением, рассчитанным исходя из отношения приведенных масс.

Впервые измерена теплопроводность массивного образца стеклообразного ^{80}Se в интервале температур от 80 до 300 К. Максимальное различие в коэффициенте теплопроводности ^{80}Se и ^{nat}Se составляет $0.024 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (при 138 К) и не является статистически значимым. Значение коэффициента теплопроводности ^{80}Se при этой температуре $0.278(3) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Кристаллический ^{80}Se получен длительным отжигом в вакуумированной кварцевой ампуле при 160°C . Проведено его рентгенографическое исследование при 30°C . Рассчитаны координаты атомов, параметры элементарной ячейки, длины связей и валентные углы. Показано, что длина валентной связи $^{80}\text{Se}-^{80}\text{Se}$ меньше средней длины связи Se–Se в изотопной смеси природного состава.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена температура плавления гексагонального ^{80}Se и селена природного изотопного состава. Скорость нагревания составляла $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, в качестве эталона использовали высокочистый нитрат рубидия. Температура плавления ^{80}Se 220.53°C выше на 0.27°C температуры плавления селена природного изотопного состава.

Таким образом, получены образцы высокочистого ^{80}Se , измерена температура его плавления и параметры кристаллической структуры, теплопроводность и спектроскопические характеристики стеклообразного ^{80}Se . Достоверный изотопный эффект зафиксирован в температуре плавления ^{80}Se и положении собственных полос поглощения в ИК-спектрах.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ ГЕРМАНИЯ

*В.А. Гавва¹, И.А. Андрющенко¹, Е.А. Козырев¹, В.А. Липский¹, Н.В. Абросимов²,
А.М. Потанов¹*

1 Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, gavva@ihps.nnov.ru

2 Leibniz Institute for Crystal Growth, Berlin, Max-Born str.2,

Для получения монокристаллов стабильных изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge применяли схему, включающую стадии разделения изотопов германия, глубокой очистки моногермана, осаждение поликристаллического германия путем термического разложения моногермана, его очистку методом зонной плавки, выращивание монокристаллов.

Разделение изотопов германия проводилось центробежным методом в ОАО ПО «ЭХЗ». В качестве исходного летучего вещества использовался моногерман природного изотопного состава. Обогащенный одним изотопом германия моногерман был очищен от примесей методом ректификации. Для выделения германия моногерман пропускали через нагретую до 450°C зону кварцевого трубчатого реактора. Чтобы предотвратить разрушение реактора из-за разницы в значениях коэффициента термического расширения кварцевого стекла и германия, внутренние стенки реактора покрывали слоем пиролитического углерода. Процесс проводили в потоке моногермана при атмосферном давлении. В зоне нагрева германий осаждался на стенках реактора в виде пористого поликристаллического слоя, а в холодной зоне реактора - в виде аморфного порошка. По окончании процесса осаждения температуру нагревателя повышали до 1000°C и перемещая его вдоль реактора, сплавляли германий. После сплавления были получены образцы изотопнообогащенного германия в виде компактных поликристаллических слитков массой 50-60 г. Выход германия составил более 95 %. Слитки имели дырочный тип проводимости и удельное электросопротивление при температуре 293 К 40-45 Ом*см. Германий очищали от примесей методом зонной плавки. Зонную очистку проводили в атмосфере водорода в контейнерах из кварцевого стекла с покрытием из аморфного диоксида кремния. Монокристаллы выращивали с применением методов Бриджмена и Чохральского. Изучен изотопный и химический состав монокристаллов изотопов германия. Содержание основного изотопа в полученных образцах составило: ^{72}Ge - 99,98 %, ^{73}Ge - 99,90%, ^{74}Ge - 99,92%, ^{76}Ge - 87,52 %. Изотопный состав монокристаллов соответствовал изотопному составу германия в моногермане. По данным масс-спектрометрического анализа, содержание примесей не превышало 10^{-4} - 10^{-6} %. Приведены результаты измерений электрофизических параметров монокристаллов.

ВЫСОКОЧИСТЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ ^{29}Si , ^{30}Si : ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Козырев Е.А.¹, Гавва В.А.¹, Гибин А.М.¹, Инюшкин А.В.², Талденков А.Н.²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН.

Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49. E-mail: kozirev@ihps.nnov.ru

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

Влияние изотопных эффектов на свойства высокочистого кремния связано как с изменением средней атомной массы, так и с изотопным обогащением (изотопной разупорядоченностью). Для изучения эффектов необходимо получить материал в виде химически чистого структурносовершенного монокристалла.

Обсуждаются основные проблемы и пути их решения при разработке метода получения монокристаллического изотопнообогащенного кремния, исключающего изотопное разбавления на всех технологических стадиях его получения. Предложена методика получения монокристаллического изотопнообогащенного кремния из моносиланов $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$, включающая осаждение поликристаллического ^{29}Si и ^{30}Si путем термического разложения силана, очистку полученного поликристалла и выращивание монокристалла методом бестигельной зонной плавки.

Получены монокристаллы кремния-29 и кремния-30 кристаллографической ориентацией [100] с изотопной чистотой более 99,9 %. Содержание примесей кислорода и углерода – меньше $5 \cdot 10^{15}$ ат/см³, металлов – меньше 10^{-6} ат. %. По изотопной и химической чистоте изотопнообогащенные монокристаллы превосходят образцы, полученные ранее.

Теплопроводность кремния различного изотопного состава измерена методом стационарного теплового потока в области 5-300 К. Показано, что в области комнатной температуры теплопроводность изотопнообогащенного кремния выше на 7 %, чем у кремния с природным изотопным составом. При температуре 80 К различие в теплопроводности достигает 70 %. В области максимума теплопроводности (26-28 К) изотопный эффект определяется степенью изотопного обогащения: для ^{29}Si (99,92 %) теплопроводность увеличивается в 6 раз по сравнению с теплопроводностью природного кремния. Экспериментальные результаты согласуются с выводами теории фононной теплопроводности Холланда о массовой зависимости величины $\kappa(T)$.

Обсуждается влияние изотопного обогащения и атомной массы на теплопроводность монокристаллов кремния. Впервые выявлено влияние изотопной массы на теплопроводность кремния. В области высоких температур теплопроводность ^{28}Si выше, чем у ^{29}Si ; в области низких температур в режиме граничного рассеяния теплопроводность ^{29}Si выше, что объясняется более высокой его теплоемкостью.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОЙ СЕРЫ (^{32}S и ^{34}S) ИЗ ЕЕ ГЕКСАФТОРИДА ($^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$) В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЕМКОСТНОГО РАЗРЯДА

Л.А. Мочалов, А.С. Лобанов, М.В. Суханов

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
e-mail: (mochalovleo@gmail.com)

Получение высокочистой моноизотопной серы актуально с точки зрения установления изотопного эффекта в свойствах элементарной серы и ее соединений. Наиболее эффективным способом изотопного обогащения серы является центробежный способ, в котором в качестве рабочего газообразного соединения серы используется ее гексафторид. Гексафторид серы - чрезвычайно устойчивое и химически инертное соединение и его химическое превращение в элементарную серу в одну стадию с количественным выходом не представляется возможным. Поэтому представляет интерес разработка методов прямого получения серы из ее фторида с помощью плазмохимического метода осаждения из газовой фазы. В работе исследован процесс водородного восстановления гексафторида серы ($^{32}\text{SF}_6$, $^{34}\text{SF}_6$) в плазме емкостного высокочастотного разряда при пониженном давлении (7,6 Торр). Идентифицированы основные продукты плазмохимической реакции. Изучена зависимость выхода ^{32}S (^{34}S) от энерговклада при двух значениях мольного соотношения исходных веществ $\text{H}_2/^{32}\text{SF}_6$ ($^{34}\text{SF}_6$) (4,5:1 и 6:1 соответственно). Определены оптимальные условия проведения процесса восстановления для достижения максимальной степени конверсии $^{32}\text{SF}_6$ ($^{34}\text{SF}_6$) в ^{32}S (^{34}S), равной 70%. Исследовано влияние условий проведения процесса плазмохимического водородного восстановления $^{32}\text{SF}_6$ ($^{34}\text{SF}_6$) в ВЧ разряде на выход и скорость осаждения элементарной ^{32}S (^{34}S). Установлено, что при вкладываемой мощности 350 Вт при соотношении потоков $\text{H}_2/^{32}\text{SF}_6$ ($^{34}\text{SF}_6$)=6 максимальный выход ^{32}S (^{34}S) составляет около 70%, а скорость осаждения равна 0,24 г/час при расходе SF_6 8 мл/мин. Энерговклад при этом равен 137 кДж/моль. На основании изучения состава газообразных продуктов плазмохимической реакции хромато-масс-спектрометрическим и ИК спектроскопическим методом предложен механизм химических превращений в плазме при участии молекул $^{32}\text{SF}_6$ ($^{34}\text{SF}_6$) и H_2^{32}S (H_2^{34}S). Содержание контролируемых примесей в сере, полученной плазмохимическим способом, ниже 10^{-5} - 10^{-6} мас. % и практически не зависит от материала реактора.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ГЕРМАНИЯ ИЗ ЕГО ТЕТРАФТОРИДА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Корнев Р.А., Сенников П.Г., Гавва В.А., Абросимов Н.В., Козырев Е.А.,
Андрющенко И.А.*

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН, 603950 Нижний
Новгород, ул.Тропинина 49, Россия
kornev@ihps-nnov.ru

Изотопы германия находят применение в различных фундаментальных научных исследованиях. Тетрафторид германия – наиболее подходящее по физико-химическим характеристикам исходное вещество для получения изотопных разновидностей германия центробежным методом. Однако, выделение из него элементарного германия встречает определенные трудности, поскольку, с одной стороны, прямое термическое восстановление GeF_4 водородом затруднено из-за высокой энергии разрыва химической связи, а с другой применяемый в настоящее время метод, заключающийся в предварительном окислении и последующем восстановлении оксида, многостадийный и протекает при высокой температуре. Перспективным подходом, позволяющим провести прямое восстановление GeF_4 , является плазмохимический метод.

Процесс восстановления $^{72}\text{GeF}_4$ (обогащение 51,65 %) проводится в водородной плазме, поддерживаемой высокочастотным (13,56 МГц) индуктивно-связанным разрядом. Вводимая в разряд мощность составляет 1 кВт. Расход плазмообразующего газа $\text{H}_2 + \text{GeF}_4$ устанавливается с помощью регуляторов расхода газа в интервале 75 – 200 см³/мин. Давление в процессе проведения эксперимента поддерживалось постоянным, равным 0,25 Торр. Мольное соотношение $\text{H}_2/^{72}\text{GeF}_4 = 4$. Плазмотрон представляет собой кварцевую трубу, в верхней части которой располагается индуктор и резистивный нагреватель, а в нижней, приемник компактированного германия. После прекращения процесса зона осаждения германия нагревается до 1000 °С и расплавленный германий поступает в приемник, где кристаллизуется в виде отдельных фрагментов. Следует отметить, что процесс компактирования проводится в потоке водорода без герметизации реакционной камеры. Содержание основных электроактивных примесей в полученных поликристаллах по данным лазерной масс-спектрометрии составляет: В<0,02; Р<0,2; Sb-0.003 ppm и не превышает, а по некоторым из них, таким как Al < 0,03 ppm и As < 0,01 ppm, уменьшается по сравнению с исходным GeF_4 .

Формирование слитка поликристаллического германия проводилось выращиванием по методу Чохральского в аргоне при атмосферном давлении. Средняя скорость вытягивания составляла 1,5 см/мин. Полученный кристалл ^{72}Ge (100) массой 35 г имел п-тип проводимости и удельное сопротивление $\rho = 0,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В дальнейшем он был подвергнут зонной перекристаллизации методом Бриджмена в атмосфере аргона. После 10 проходов зоны был получен крупноблочный поликристалл с удельным сопротивлением $\rho = 50$ и $4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ в начале и конце слитка, соответственно. Затем из полученного образца вновь методом Чохральского был выращен монокристалл ^{72}Ge (100) массой 12 г п-типа. Концентрация носителей заряда в начальной (чистой) части $< 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $\rho = 47 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ИЗОТОПНООБОГАЩЕННЫХ МОНОГЕРМАНОВ

Буланов А.Д., Адамчик С.А., Трошин О.Ю., Лашков А.Ю., Созин А.Ю.

Индивидуальные изотопы германия представляют собой относительно новый материал для фундаментальных и прикладных исследований. Для надежного и корректного определения свойств этих веществ необходимы материалы с высокой химической и изотопной чистотой. Наиболее эффективен для получения высокочистого германия гидридный метод, включающий в себя стадии получения соответствующего летучего гидрида - моногермана, его глубокой очистки и термического разложения [1]. Моногерман также применяется в качестве рабочего вещества для разделения изотопов германия центробежным методом [2] и получения образцов моногерманов с высокой степенью обогащения (около 99,9 ат. %). Получаемые образцы моногерманов содержат молекулярные примеси углеводородов C_1-C_9 и их галогенпроизводных, алкил- и хлорпроизводных германов, полигерманов, а также ряд других примесей на уровне $n \cdot 10^{-1} \div n \cdot 10^{-5}$ мол. % [3].

Целью данной работы является глубокая очистка обогащенных моногерманов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ с содержанием основного изотопа $\approx 99,9$ ат. % методом ректификации и изучение примесного состава образцов моногерманов в процессе очистки.

Глубокая очистка моногерманов проводилась на ректификационной колонне со средним питающим резервуаром, изготовленной из нержавеющей стали. Верхняя и нижняя ректифицирующие секции высотой соответственно 40 и 70 см (сечение 2 кв. см) были заполнены нихромовой спирально-призматической насадкой. Очистка проводилась при температуре около 190 К и давлении 1,5 атм; масса загружаемого моногермана составляла в различных опытах 150-300 г. Отбор концентрата примесей из верхней и нижней частей колонны проводили в дискретном режиме. Отбор очищенного продукта проводили из средней части (куба) колонны; выход ректификата составляет около 70 %.

Определение примесного состава моногерманов проводили методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Содержание указанных выше молекулярных примесей в образцах очищенных моногерманов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ находится на уровне $n \cdot 10^{-4} \div n \cdot 10^{-7}$ мол. %.

В работе обсуждается качественный и количественный состав различных образцов моногерманов, полученных в ходе ректификации.

Определение изотопного состава германия в моногерманах проводили методом масс-спектрометрии (МС-ИСП); установлено, что изотопного разбавления в результате ректификационной очистки в пределах $1 \cdot 10^{-2}$ ат. % не происходит.

Литература

1. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.:Наука, 1974. 206 с.
2. Арефьев Д.Г., Буланов А.Д., Васин С.А. и др. Способ разделения изотопов германия. Патент Российской Федерации № 2412747. 27.02.2011.
3. Адамчик С.А., Буланов А.Д., Чурбанов М.Ф. и др. // Доклады Академии наук. 2014. Т.458. № 6. С.667-670.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ГЕРМАНА, ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПОМ ^{76}Ge (88 %), В СПЕКТРАЛЬНОМ ДИАПАЗОНЕ 700-1050 cm^{-1} И РАСЧЕТ ЕГО СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

И.А. Вельмузова¹, М.А. Кошелев^{1,2}, А.П. Вельмузов¹, О.В. Громова³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук», Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт прикладной физики Российской академии наук», Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, пр.Ленина, 30, Россия

Irina.Velmuzhova@bk.ru

Исследованы ИК спектры германа, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88.1 об. % $^{76}\text{GeH}_4$, 11.5 об. % $^{74}\text{GeH}_4$, 0.07 об. % $^{73}\text{GeH}_4$, 0.17 об. % $^{72}\text{GeH}_4$, 0.12 об. % $^{70}\text{GeH}_4$) в диапазоне волновых чисел от 700 до 4500 cm^{-1} со спектральным разрешением 0,003 cm^{-1} . Для измерений использовали инфракрасный Фурье-спектрометр Bruker IFS 125. Газом заполняли оптическую ячейку длиной 20 см с окнами из поликристаллического CVD-ZnSe и многоходовую кювету с длиной оптического пути, изменяемого в интервале 0.75–9.25 м. Давление германа в измерительной системе изменяли от 0.01 до 600 мм рт.ст. в зависимости от интенсивности линий в исследуемом спектральном диапазоне.

Параметры линий (центральная частота и интенсивность) определялись математической подгонкой по методу наименьших квадратов суммы контуров Фойгта к экспериментальным спектрам. Идентификация наблюдаемых в спектре линий осуществлена с помощью метода комбинационных разностей. На основании построенного эффективного гамильтониана, учитывающего взаимодействие между различными колебательными состояниями, был получен набор из 36 и 11 спектроскопических параметров для молекул $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ соответственно. Это позволило смоделировать наблюдаемые спектры возбужденных колебательно-вращательных состояний молекулы $^{76}\text{GeH}_4$ (1922 линии) с точностью $1.81 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ и молекулы $^{74}\text{GeH}_4$ (788 линий) с точностью $2.05 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ в спектральном диапазоне 700–1050 cm^{-1} (полосы ν_2 , ν_4).

С использованием полученных параметров молекул германа $^{76}\text{GeH}_4$ и $^{74}\text{GeH}_4$ методами статистической термодинамики рассчитаны стандартные термодинамические функции этих веществ и их температурные зависимости (

$S^\circ(T)$, $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $-\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298.15)}{T}$). Расчеты проводили в

приближении «гармонический осциллятор – жесткий ротатор» и с учетом ангармоничности молекулярных колебаний и колебательно-вращательного взаимодействия.

ОСОБО ЧИСТЫЙ MoO_3 и $^{100}\text{MoO}_3$ ДЛЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

И.М. Иванов, Т.Н. Денисова, Е.П. Макаров, А.Р. Цыганкова, С.Г. Насонов,

В.Н. Жданков, Д.В. Пода, А.С. Барабаш, В.Н. Шлегель

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Проспект

Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: ivanov@niic.nsc.ru

Кристаллы на основе MoO_3 перспективны в качестве сцинтилляторов. Преимущества данных кристаллов перед другими сцинтилляторами – высокое энергетическое разрешение, низкий уровень собственного радиоактивного фона и возможность дискриминации между различными типами частиц. Это позволяет использовать такие кристаллы для регистрации редких процессов (безнейтринный двойной бета-распад), а также слабо взаимодействующих массивных частиц «тёмной материи» (WIMP). Использование кристаллов обогащённых изотопами ^{100}Mo даёт возможность регистрации редких процессов непосредственно в детекторе, элементы которого являются их источником.

Для получения качественных кристаллов содержание примесей переходных металлов не должно превышать 1-2 ppm и радиоактивный фон не выше 1-2 mBq/kg. Это касается примесей ^{238}U , ^{233}Th и их дочерних элементов, например, Pb, ^{210}Po . При синтезе кристаллов $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ кроме проблемы первичной очистки возникает задача извлечения и повторного использования дорогостоящего $^{100}\text{MoO}_3$ из отходов кристаллизации и обработки кристаллов. Общая сумма оборотных продуктов достигает 10-20 %.

Для разных источников молибдена мы стремились на начальной стадии получить оксид молибдена и далее подвергать его очистке по единой схеме, что может гарантировать постоянное качество. Молибден имеет несколько степеней окисления и образует многочисленные классы соединений практически со всеми элементами таблицы. В известном способе чистый MoO_3 получают из парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{6-x}\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, который выделяют из раствора при $\text{pH} < 6$. В этих условиях происходит соосаждение примесных элементов. Основой предлагаемой схемы очистки является растворение MoO_3 в растворе аммиака и введение в раствор ZnO , для соосаждения примесей. При повышении $\text{pH} > 7.5$, путем добавления аммиака, в растворе образуются ионы мономолибдата, образующие нерастворимые соединения со многими ионами металлов, например, CaMoO_4 , ZnMoO_4 . Такая операция позволяет снизить содержание ряда примесей на 2-3 порядка. Для удаления оставшихся примесей и радиоактивных загрязнений MoO_3 подвергается вакуумной сублимации. Сублимация MoO_3 в присутствии ZnMoO_4 позволяет дополнительно снизить содержание примесей, в том числе и WO_3 . Испытания подтвердили эффективность предложенной схемы получения особо чистого MoO_3 . Выращенные кристаллы $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ и ZnMoO_4 удовлетворяли требованиям по чистоте и радиоактивному фону.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО МОЛИБДЕНА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Корнев Р.А., Сенников П.Г., Мочалов Л.А., Коньчев Д.А.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН,
603950 Нижний Новгород, ул.Тропинина 49, Россия
kornev@ihps-nnov.ru

Порошки молибдена различной степени дисперсности, в том числе с размером частиц несколько десятков нанометров, широко применяются в различных областях. Как правило, их получают химическим восстановлением различных соединений молибдена при высоких температурах и зачастую в больших количествах. В ряде случаев необходим высокочистый порошок молибдена с заданным размером частиц для специальных применений. В частности, для получения радиоактивного изотопа ^{99}Mo , широко используемого в медицине, необходимо облучение потоком нейтронов стабильного изотопа ^{98}Mo в виде наночастиц определенного размера. Для получения такого порошка целесообразно применять метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Единственным исходным летучим веществом для этой цели служит гексафторид молибдена, обогащенный 98-м изотопом центробежным методом. В силу высокой прочности его молекулы для осаждения молибдена следует использовать метод CVD, поддерживаемый неравновесной плазмой. Данный подход (метод PECVD) для получения нанопорошка молибдена в литературе ранее не рассматривался.

В докладе представлены результаты получения наноразмерного порошка ^{98}Mo водородным плазмохимическим восстановлением $^{98}\text{MoF}_6$ (обогащение 99,98%). В экспериментах использовались СВЧ импульсный поверхностный разряд, СВЧ разряд в волноводном тракте, а также ВЧ емкостные и дуговые разряды при пониженном и близком к атмосферному давлении. Осаждение порошка Mo в СВЧ (2,45 ГГц) импульсном плазмотроне проводилось в смеси при соотношении H_2/MoF_6 от 10 до 30 и при давлении 760-1200 Торр. Мощность одиночного импульса составляла 2000 Вт. В экспериментах в СВЧ (2,45 ГГц) волноводном плазмотроне соотношение реагентов H_2/MoF_6 изменялось в интервале от 3 до 6 при давлении 50 Торр при вкладываемой в разряд мощности 800 Вт. Процесс в ВЧ (13,56 МГц) плазмотроне проводился при том же соотношении реагентов, что и в последнем случае, но при давлении от 5 до 760 Торр. Мощность, вкладываемая в разряд составляла при этом 400 - 860 Вт. Было установлено, что в случае СВЧ разрядов конверсия $^{98}\text{MoF}_6$ в ^{98}Mo составляет не более 70 %. Полученные в данных условиях образцы ^{98}Mo представляют собой плёнки толщиной ~ 100 нм) и кристаллический порошок со средним размером частиц 20 – 40 нм. При использовании ВЧ дугового разряда, степень конверсии $^{98}\text{MoF}_6$ в ^{98}Mo достигает 100 %. ^{98}Mo получается при этом в виде крупноблочных кристаллов и кристаллического порошка с размером частиц 15 – 50 нм. Приводятся данные о примесном составе полученных порошков ^{98}Mo .

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИЗОТОПНООБОГАЩЕННОГО ГЕРМАНИЯ-76

А.М. Гибин, И.А. Андриященко, В.А. Гавва

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д.49 ,
E-mail: andryuschenko@ihps.nnov.ru

В последнее время в связи с получением моноизотопных веществ интенсивно исследовались их тепловые, электрические и оптические свойства. Представляет интерес исследования свойств германия с измененным изотопным составом. Из литературных данных известно, что для изотопнообогащенного германия наблюдается изменение теплопроводности, оптических и электрофизических параметров. Измерения теплоемкости образцов германия с различным изотопным составом проводились в [1] в диапазоне температур 2,8 – 100 К.

В настоящей работе проведены измерения теплоемкости высокочистого изотопнообогащенного германия-76 в диапазоне температур 2-15 К. Для измерения теплоемкости нами был использован поликристаллический образец Ge-76 с изотопным составом: ^{76}Ge - 88,21%, ^{74}Ge - 11,59%, ^{73}Ge -0,05% , ^{72}Ge -0,09%, ^{70}Ge -0,06%. Средняя атомная масса $M_{\text{Ge}76}$ составила 75,76 а.е.м., что на 4,3 % больше значения $M_{\text{Ge-nat}}$ для германия природного изотопного состава (72,61 а.е.м.) и превышает значение массы (73,12) для образца $^{76/70}\text{Ge}$ (48% ^{76}Ge), измеренного в [1]. Содержание примесей в исследованном образце ниже пределов обнаружения масс-спектрометрического анализа ($10^{-4} - 10^{-6}$ % мас.).

Измерения теплоемкости проводили на вакуумном адиабатическом калориметре. Погрешность измерений не превышала 2 % во всем исследованном интервале температур.

В исследованном интервале температур теплоемкость германия-76 выше теплоемкости германия природного изотопного состава. В интервале температур 2,5-5,5 К экспериментальные данные для теплоемкости германия-76, как и для германия природного изотопного состава описываются кубической зависимостью от температуры. Разница в теплоемкости природного и изотопнообогащенного германия составляет около 6%. Температура Дебая, определенная из температурной зависимости теплоемкости, для Ge-76 составила 359 ± 4 К. Сравнение с температурой Дебая для природного германия ($\Theta_D = 371 \div 374$ К) показывает удовлетворительное согласие с зависимостью от атомной массы $\Theta_D \sim 1/\sqrt{M}$.

В области 5-15 К теплоемкость Ge-76, как и природного германия, может быть представлена зависимостью: $C_p = aT^3 + bT^5 + cT^7 + \dots$. При этом с ростом температуры различие в теплоемкости Ge-76 и природного германия увеличивается и при температуре 10-15 К составляет около 15 %, что согласуется с теоретическими расчетами, проведенными в [2].

Таким образом, в настоящей работе впервые измерена теплоемкость высокочистого изотопнообогащенного германия Ge-76 в интервале 2-15 К. Показано, что экспериментальные данные для теплоемкости Ge-76 удовлетворительно согласуются с теоретическими представлениями о зависимости этих величин от средней атомной массы.

Литература

1. W. Schnelle and E. Gmelin, J. Phys.: Condens. Matter. 2001. **13**. P. 6087-6094.
2. M. Sanati, S.K. Estreicher, M. Cardona, Solid State Commun. 2004. **131**. P. 229-233.

3. Летучие вещества

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ

Ю.Ф. Радьков, Н.В. Свинков, Е.С. Ильин, О.А. Виктор, А.П. Котков

Открытое акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Салют»
г. Нижний Новгород, ул. Ларина, 7
mocsalut@gmail.com

Современный уровень требований, предъявляемых к производству электронных устройств СВЧ диапазона, характеризуется необходимостью достижения предельных значений электрофизических параметров выращиваемых эпитаксиальных гетероструктур, реализуемых на арсениде галлия и твердых растворах алюминий-галлий-мышьяк. Эти параметры определяются, в основном, фоновым уровнем легирования используемых прекурсоров. Так, для выращивания эпитаксиальных структур арсенида галлия используют триметилгаллий с суммарным содержанием электрически активных примесей от 1 до 10 ppm.

Представлены результаты исследований по разработке технологии выработки высокочистого триметилгаллия, соответствующего вышеуказанным требованиям. В ходе работы, проведенной в ОАО «НПП» Салют» в период с 2010 по 2014 годы, были получены следующие результаты:

1. модифицирован метод синтеза триметилгаллия с использованием метилмагниййодида, позволяющий получать требуемый прекурсор с количественным выходом;
2. разработана и изготовлена ректификационная колонна со средним питающим резервуаром для очистки триметилгаллия при пониженном давлении;
3. разработан удобный метод анализа отбираемых фракций в газовой фазе в процессе очистки;
4. разработана методика анализа триметилгаллия с использованием ИСР-спектрометрии без стадии предварительного гидролиза;
5. изучено поведение электрически активных примесей в процессе синтеза и ректификационной очистки;
6. выращены эпитаксиальные слои арсенида галлия с низким уровнем фонового легирования ($n = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; $\mu_{300 \text{ К}} \geq 8 \text{ 600 см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; $\mu_{77 \text{ К}} \geq 100 \text{ 000 см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$).

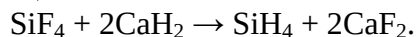
ПОЛУЧЕНИЕ МОНОСИЛАНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ПО РЕАКЦИИ SiF_4 и CaH_2 В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

А.Ю. Лашков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ имени Г.Г. Деятовых РАН, 603950, г. Нижний Новгород,
ул. Тропинина, 49, ГСП-75, lashkov@ihps.nnov.ru

Основные технологические параметры данного процесса: линейная скорость распространения волны реакции, максимальная температура фронта реакции, степень превращения гидрида кальция, были определены в работе [1]. Затем в работе [2] было доказано, что взаимодействие данных реагентов в проточном реакторе протекает в режиме фильтрационного горения. Однако во всех этих работах не были представлены кинетические характеристики данной реакции: порядок реакции, константа скорости, энергия активации. Определение данных параметров – важный этап в изучении взаимодействия SiF_4 и CaH_2 .

Процесс протекает по реакции



Эксперименты проводили в вертикальном проточном реакторе, заполненном измельчённым гидридом кальция (фракция 0,6 мм), по методике, описанной в [2]. Порядок реакции определяли, в том числе и по методу Вант-Гоффа [3]:

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta c_1}{\Delta \tau} - \lg \frac{\Delta c_2}{\Delta \tau}}{\lg c_1 - \lg c_2},$$

где n – порядок реакции; Δc_1 и Δc_2 – изменение концентраций исходных реагентов; $\Delta \tau$ – время контакта реагентов (время реакции). Результатом расчётов явилось $n = 1$. Уравнение для константы скорости реакции 1-го порядка имеет вид:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}.$$

Константа скорости реакции при минимальной температуре полного превращения тетрафторида кремния в моносилан (180°C) равна $0,38\text{c}^{-1}$. Энергию активации рассчитывали из графика $\ln k = f(1/T)$. Тангенс угла наклона данной прямой дает значение энергии активации реакции: $E_a = 17\text{кДж/моль}$.

Суммарное содержание химических примесей в полученном SiH_4 находится на уровне 10^{-3} масс. %. Выход целевого продукта – 92–97%.

Литература

1. Буланов А.Д., Михеев В.С., Трошин О.Ю., Лашков А.Ю. Взаимодействие тетрафторида кремния и гидрида кальция в форме распространяющейся волны реакции // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т.53. – №1. – С.11–15.
2. Лашков А.Ю. Получение силанов $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ с высокой степенью химической и изотопной чистоты. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. – Нижний Новгород. – 2012. – 129с.
3. Практикум по физической химии. Под ред. Горбачева С.В. // М.: Высшая школа. – 1963. – 556 с.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ПРИМЕСИ ПАРОВ В ДВУХ- И ТРЕХМОДУЛЬНЫХ МЕМБРАННЫХ УСТАНОВКАХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ТИПА

В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, И.В. Воротынцев

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Н. Новгород, ул. Минина, 24, e-mail: vlad@vorotyn.nnov.ru

Разделение газов мембранным методом динамичное и быстро развивающееся направление. Это связано с расширением областей применения метода, и с возможностью увеличения эффективности разделительного процесса путем увеличения селективности и проницаемости полимерной мембраны, а также за счет изменения конструкции аппарата и организации процесса разделения газовой смеси. Целью настоящей работы являлось изучение глубокой очистки газов от примеси паров в двух- и трехмодульных мембранных установках последовательного типа и их сравнение друг с другом. Процесс газоразделения в двухмодульной мембранной установке протекает таким образом, что ретентат (т.е. поток на выходе из полости высокого давления) из первого модуля поступает на вход во второй модуль, пермеат (поток, прошедший через мембрану) из которого поступает на вход в установку и смешивается с исходным потоком питания. Ретентат из второго модуля, очищенный от легкопроникающих примесей, выступает в качестве продукта. В трехмодульной установке он поступает на вход в третий модуль, пермеат которого попадает на вход во второй модуль, смешиваясь с проходящим потоком. Пермеат из первого модуля с концентратом легкопроникающей примеси выводится из установки. Рассмотрен случай, когда концентрация примеси много меньше концентрации основного компонента и мембранный модуль работает в режиме идеального вытеснения и поперечного тока.

Используется известное выражение для степени разделения отдельного мембранного модуля, а также уравнение материального баланса в различных точках установки. Получены выражения для степени разделения в двух- и трехмодульных мембранных установках последовательного типа. Степень разделения определяется как отношение концентраций примеси в исходной смеси и на выходе из полости высокого давления установки. Она зависит от доли отбора концентрата примеси, от соотношения площадей мембран модулей, от селективности мембраны и величины давления в полостях аппарата. Получено выражение для степени извлечения примеси, которая выражается, как отношение потока примеси в концентрате (пермеате первого модуля) к исходному потоку примеси. Показано хорошее согласие с имеющимися в литературе данными. Показано, что с увеличением площади мембраны второго модуля (которая считается равной площади мембраны третьего модуля для трехмодульной установки) степень разделения существенно возрастает. Степень разделения двухмодульной установки выше одномодульной, а трехмодульной – выше двухмодульной, однако площадь мембран и количество компрессоров в трехмодульной установке выше. Если при расчете считать, что площадь мембран двухмодульной и трехмодульной установок близка, то и степень разделения также получится близкой. Это можно объяснить рассмотрением степени разделения отдельных мембранных модулей, входящих в состав установок.

Предложено проводить конденсацию паров в потоке концентрата примеси в пермеате первого модуля и возвращать оставшуюся смесь на вход двухмодульной установки. Это позволяет снизить потери по отношению к очищаемому газу практически до нуля. Проведен расчет степени разделения, достигаемой в данной установке.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-05494-а

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО АММИАКА

А.И. Скосырев, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, О.С. Аношин, Д.Ф. Архипцев

ОАО «НПП «Салют», 603950 Нижний Новгород, ул. Ларина, 7

e-mail: saluthps@mail.ru

Аммиак является источником азота при выращивании гетероэпитаксиальных структур Ga(Al,In)N МОС-гидридным (МОСVD) и хлоридно-гидридным (HVPE) методами. Присутствие примесей в аммиаке, особенно воды, отрицательно влияет на приборные свойства гетероструктур.

Целью настоящей работы являлось исследование процессов и разработка оборудования для получения высокочистого аммиака.

В качестве исходного сырья использовали технический аммиак марки «Ак» (ГОСТ 6221-90). Основными примесями в техническом аммиаке являются атмосферные газы, углеводороды и вода. Также было установлено, что в аммиаке присутствует сероводород, который является электрически активной примесью [1]. Источником поступления примесей являются природный газ, атмосферный воздух и вода, которые используются для синтеза аммиака по методу Габера.

Разработаны методики анализа аммиака на содержание примесей методами газовой хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и диодно-лазерной спектроскопии.

Аммиак в баллонах при комнатной температуре находится в сжиженном состоянии в виде газовой и жидкой фаз. Между фазами имеет место значительное распределение примесей. В паровой фазе концентрируются атмосферные газы и углеводороды (коэффициент разделения составляет от 10 до 230), а в жидкой фазе - вода. Из-за распределения примесей между фазами, в процессе выгрузки аммиака из баллона, происходит быстрое снижение содержания летучих примесей в выгружаемом аммиаке. Содержание воды в выгружаемом из баллона аммиаке наоборот увеличивается. По мере выгрузки полного баллона содержание воды в аммиаке возрастает приблизительно на порядок. Распределение примесей между паровой и жидкой фазами учитывали при анализе аммиака из баллона на содержание примесей, а также в процессе получения высокочистого аммиака.

Проведены результаты исследования по применению метода криофильтрации и низкотемпературной ректификации для очистки аммиака от примесей.

Контроль за изменением содержания атмосферных газов и углеводородов в процессе очистки осуществляли методами газовой хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии; контроль за содержанием воды - методом диодно-лазерной спектроскопии. Для определения содержания воды в очищенном аммиаке разработана методика с концентрированием примеси воды из анализируемой пробы аммиака на ректификационной колонне. С использованием концентрирования проанализированы полученные образцы высокочистого аммиака. Достигнут предел обнаружения воды в аммиаке $1 \cdot 10^{-5}$ об. %.

На основе проведенных исследований разработано оборудование и технология для получения аммиака квалификации 6N4 производительностью до 2500 кг в год.

Проведены испытания высокочистого аммиака в процессах роста светодиодных и транзисторных гетероструктур. Результаты испытаний положительные.

Литература

1. Котков А.П., Сидоров В.А., Салганский Ю.М., Орловский Л.А., Гришнова Н.Д., Иванов В.А., Хрыкин О.И., Данильцев В.М. Влияние чистоты аммиака на свойства эпитаксиальных слоев нитрида галлия // Тезисы докладов 4-й Всесоюзной конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия- структуры и приборы», Санкт-Петербург, 3-5 июля 2005 г, с.54-55

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ДИОКСИД УГЛЕРОДА – АРСИН МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

*Д.М. Полежаев, А.Ю. Суханов, А.П. Котков, Н.Д. Гришинова,
С.В. Ермолаев, Г.В. Пушкарев*

ОАО «НПП «Салют» НПО МЭТ, », г.Нижний Новгород, ул.Ларина 7, saluthps@mail.ru

Высокоочищенный арсин (AsH_3) является источником мышьяка в процессах осаждения полупроводниковых соединений A^3B^5 . Арсин-сырец, полученный по реакции восстановления трёххлористого мышьяка (AsCl_3) тетрагидридоборатом натрия (NaBH_4), содержит значительное количество диоксида углерода (CO_2). Технологический процесс глубокой очистки арсина включает стадию низкотемпературной ректификации. Ректификация проводится при температуре конденсатора порядка $-65^\circ\text{C} \div -70^\circ\text{C}$. Верхнее значение температуры ограничено относительно безопасным давлением в ректификационной колонне. Тройная точка CO_2 составляет $-56,6^\circ\text{C}$, поэтому в конденсаторе колонны возможно образование твёрдого CO_2 . При таких параметрах проведения процесса ректификации не удастся сконцентрировать CO_2 в отборе легкой фракции арсина более 60 об. %, что приводит к накоплению сконцентрированных фракций арсина с высоким содержанием углекислого газа.

Цель работы состояла в изучении возможности сконцентрировать диоксид углерода в арсине более 60 % и выделить относительно чистый арсин.

Изучено равновесие в системе CO_2 – арсин при комнатной температуре и содержании углекислого газа в смеси до 78 %.

Для разделения смеси соизмеримых количеств CO_2 и арсина использовали низкотемпературную ректификацию при повышенном давлении. Чтобы диоксид углерода не переходил в твердую фазу, температура в колонне должна быть выше $-56,6^\circ\text{C}$. Давление, при этом, выше 518,6 кПа (5,18 атм.).

Для этого использовали ректификационную установку со средним питающим резервуаром (объемом 0,8 л), позволяющую проводить ректификацию при давлениях до 30 атм.

Проведены эксперименты по разделению смеси диоксид углерода – арсин методом ректификации при давлениях от 6 до 30 атм.

С помощью ректификации при повышенном давлении из смеси с высоким содержанием CO_2 выделен арсин с суммарным содержанием примесей $\leq 10^{-2}$ % об.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЫСШИХ ФТОРИДОВ РЕНИЯ

В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин

ФГУП «Научно-исследовательский институт

Научно-производственное объединение «ЛУЧ» (ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»)

142100, ул. Железнодорожная, 24, г.Подольск, Московская обл., Россия

E-mail: vvi@istok.sialuch.ru

Высшие летучие фториды рения (гексафторид – ReF_6 и гептафторид - ReF_7) представляют большой интерес для получения высокочистых осадков металлического рения и его сплавов с вольфрамом методом водородного восстановления фторидов. Однако в технической литературе практически отсутствуют или носят противоречивый характер сведения по синтезу и физикохимическим свойствам гекса- и гепта- фторидов рения.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании процесса синтеза высших фторидов рения, изучении фазовых равновесий в системе ReF_6 - ReF_7 , разделении и очистка гекса- и гептафторидов рения ректификацией и определении их физикохимических свойств.

Процесс взаимодействия металлического рения с элементарным фтором исследован в интервале температур (300 – 600) °С. Определено влияние расхода фтора и площади поверхности на производительность процесса фторирования и степень использования фтора. Показано, что в процессе фторирования образуется смесь двух высших фторидов – гекса- и гептафторид рения. Повышение температуры до 600 °С приводит к преобладанию в смеси ReF_7 .

Определение температуры ликвидуса в системе ReF_6 - ReF_7 показало, что они образуют диаграмму эвтектического типа с выраженной эвтектикой со стороны ReF_6 . В системе обнаружено полиморфное превращение ReF_7 при температуре ~24,5 °С. Исследование равновесия жидкость – пар показало, что система ReF_6 - ReF_7 практически идеальна.

Проведено разделение и очистка ректификацией двух исходных продуктов синтеза, полученных при температурах 300 °С и 600 °С. В первом случае продукт состоял в основном из ReF_6 , во втором – из ReF_7 .

Для жидких ReF_6 и ReF_7 определены плотность, вязкость и поверхностное натяжение на границе жидкость-пар в температурном интервале от температуры плавления фторидов до температур превышающих их нормальные температуры кипения на (20-40) °С. Экспериментальные данные обработаны методом наименьших квадратов и выражены соответствующими интерполяционными уравнениями.

ГИДРИРОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

А.В. Кадомцева, А.В. Воротынцев, В.М. Воротынцев

Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева,
603950, ГСП-41, Н.Новгород, ул. Минина, д.24
alena-kad@rambler.ru

Германий широко применяется в микро- и нанoeлектронике для изготовления импульсных, параметрических и туннельных диодов, транзисторов, СВЧ-преобразователей, в ИК-технике для изготовления оптических элементов: линз, отражающих зеркал, окон и лазеров.

Для реализации метода получения германия восстановлением тетрахлорида германия представляет интерес изучение кинетики каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом. В качестве катализатора использовались высокодисперсные структуры на основе никеля, меди и ванадия.

В ходе эксперимента температура реактора варьировалась в интервале от 423 до 723 К. Тетрахлорид германия подавался в реактор путем барботирования водорода через жидкий слой тетрахлорида германия с соотношением $H_2/GeCl_4 = 2,3$.

По данным газохроматографического анализа в парогазовой смеси, выходящей из реактора, заполненного катализатором с порозностью 60% и временем контакта 90 с, конверсия по тетрахлориду германия составила 98% при температуре 723 К. Для получения кинетических кривых исследуемой реакции, была экспериментально определена зависимость концентрации тетрахлорида германия в парогазовой смеси от температуры реактора при различных начальных концентрациях тетрахлорида германия.

На основе полученных экспериментальных данных была построена зависимость скорости реакции от концентрации, которая описывается уравнением

$$\ln V = (1,9872 \pm 0,0002) \ln C - (0,0692 \pm 0,045)$$

где V – скорость химической реакции, моль•с/л; C – текущая концентрация тетрахлорида германия, моль/л.

По тангенсу угла наклона было найдено, что реакция описывается уравнением второго порядка (1,9872). Таким образом, скорость реакции пропорциональна концентрации каждого из реагирующих веществ или квадрату концентрации одного из них.

В результате обработки полученных данных методом наименьших квадратов было получено уравнение для определения константы скорости реакции в зависимости от температуры

$$\ln k = (14,576 \pm 0,004) - (5,237 \pm 0,002) \times 10^3/T$$

По тангенсу угла наклона прямой была получена кажущаяся энергия активации, которая составила $E_a = 14,6$ кДж/моль.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволили предположить, что одной из основных реакций, протекающих на поверхности катализатора, является перенос атома хлора от молекулы тетрахлорида германия к молекуле водорода с образованием хлористого водорода.

СИНТЕЗ МОНОСИЛАНА ПО РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИЦИДА МАГНИЯ С ХЛОРИСТЫМ АММОНИЕМ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АММИАКА

Д.Ф. Архипцев, А.П. Котков, Н.Д. Гришинова, А.И. Скосырев, О.С. Аношин, Н.В. Гладков
ОАО «НПП «Салют», 603950 Нижний Новгород, ул.Ларина, 7
e-mail : saluthps@mail.ru

В докладе приводятся результаты разработки синтеза моносилана (SiH_4) по реакции взаимодействия силицида магния (Mg_2Si) с хлористым аммонием (NH_4Cl) в среде жидкого аммиака (NH_3). Для синтеза моносилана использовали силицид магния, который получали из порошков кремния (КР00 по ГОСТ 2169-69) и магния (МПФ – 3 по ГОСТ 6001-79) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), кроме того использовали хлористый аммоний марки «ХЧ» и аммиак с содержанием воды на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ мол. %.

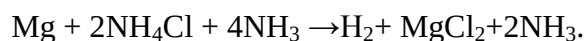
При разработке синтеза исследовали влияние технических параметров процесса: температуры, соотношения и концентрация реагентов, а также способа смешения исходных реагентов: аммиачного раствора NH_4Cl к Mg_2Si на выход моносилана по кремнию.

Установлено, что выход SiH_4 по кремнию зависит от качества силицида магния и соотношения исходных реагентов.

В ходе взаимодействия силицида магния с хлористым аммонием в среде жидкого аммиака выделяются моносилан и аммиак по реакции:



В качестве побочного продукта выделяется водород, что, по-видимому, связано с присутствием металлического магния в Mg_2Si :



Таким образом, в реакторе образуется газовая смесь из моносилана, водорода и аммиака. Среднее содержание моносилана в газовой фазе реактора составляет величину $\sim 2 \div 5$ % об. Соотношение моносилана и водорода - 3:1. Для выделения моносилана из реакционной смеси разработано устройство, позволяющее отбирать из реактора в ловушки смесь состава: моносилан – $74 \div 76$ % об.; водород – $23 \div 25$ % об.; аммиак – $0,5 \div 1$ % об.

Выгрузка моносилана из ловушек совмещена с его очисткой от остатков аммиака методом криофильтрации.

В результате проведенных исследований разработана установка синтеза моносилана из силицида магния и хлористого аммония в среде жидкого аммиака. Производительность установки - до 200 г моносилана за цикл. Выход SiH_4 по кремнию составляет величину $60 \div 65$ %. Содержание аммиака и водорода в моносилане после синтеза не превышает $n \cdot 10^{-3}$ % об., а углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - $n \cdot 10^{-5}$ % об.

КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОДНОПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ ЭТАНОЛА В МИКРОКАНАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ

В.В. Гринько, Н.В. Лапин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт проблем
технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук
(ИПТМ РАН)

142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6,

E-mail: grinko@iptm.ru

Микроканальные реакторы (МКР) имеют существенные преимущества перед объемными реакторами: обеспечивают изотермичность процесса во всем реакторе и стабильность работы катализатора на микроканальных пластинах.

Исследован процесс каталитической конверсии смеси спирт – вода с целью получения водорода в микроканальном реакторе на катализаторе Ni/ZnO для различных составов ((1:2), (1:5), (1:13) мол отношение (спирт/вода), скоростях подачи смеси (0,009-0,071 мл/мин) в интервале температурах 250-450 °С. Смесь подавалась в реактор перистальтическим насосом.

МКР представляет собой набор пластин (3 шт.) из нержавеющей стали размером 30x30 мм с 28 каналами (500x500 мкм), на стенках которых нанесен катализатор Ni/ZnO. Пластины, предварительно обезжиренные в четыреххлористом углероде, подвергались травлению в различных химических травителях. Затем пластины травили в аргоновой плазме (1 мин) и напыляли пленки (20 нм) никеля и алюминия. Для приготовления катализатора использовали порошок NiO/ZnO, который диспергировали с помощью ультразвуковой ванны в 8 г воды и 0,12 г полиэтиленгликоля (4000). Полученную густую суспензию помещали в каналы и выдерживали 3 часа при комнатной температуре. Затем прокачивали в печи на воздухе в течение 5 часов при температуре 400 °С. Подготовленные таким образом микроканальные пластины помещали в МКР, герметизировали и проводили восстановление катализатора (до состояния Ni/ZnO) в токе водорода (10 мл/мин) при температуре 400 °С в течение 3-4 часов. С помощью оптического микроскопа оценили толщину слоя катализатора на стенках микроканала – 15 - 30 мкм. Вес катализатора (на трех пластинах) составляет 0,045 г, объем пор – 556 мм³. Удельная производительность микрореактора на суммарный объем составляла 200 л H₂/час дм³.

Анализ газовой смеси проводили на хроматографе «Цвет-500» на детекторе – катарометре (на фазах - молекулярные сита, полисорб, активированный уголь) в интервале температур 250-450 °С. Показано, что основными продуктами конверсии этанола (при 300 °С практически полная конверсия) являются водород, моноокись и двуокись углерода, метан. Присутствие в газовой фазе ацетальдегида как промежуточного продукта с максимумом в интервале температур 250-300 °С, указывает что, возможно, первой стадией процесса конверсии этанола является реакция дегидрогенизации этанола. Отмечено заметное изменение соотношения водород/метан – до (14 – 18) раз для смеси состава (1:13), в отличие от (2,7 – 3,5) для смеси (1:2).

Отличительной особенностью использования катализатора Ni/ZnO является отсутствие монооксида углерода в продуктах конверсии при температуре 400 °С, что особенно важно для питания топливных элементов на протонопроводящих мембранах.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ВИНИЛПИРИДИНОВЫХ АНИОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТРИХЛОРСИЛАНА И ДИХЛОРСИЛАНА

А.С. Иванов

ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 603950, ГСП-41, Н. Новгород, ул. Минина, д. 24, sasha_nevsky@mail.ru

В современной опто-, микро- и наноэлектронике широко используются летучие соединения кремния, среди которых моносилан, дихлорсилан и тетрахлорид кремния. Перспективным методом получения вышеупомянутых соединений кремния является каталитическое диспропорционирование трихлорсилана. Катализировать данный процесс могут несколько типов катализаторов, как гомогенных, так и гетерогенных. Гомогенные катализаторы показали высокую активность, но практически все они являются источником органических примесей в продуктах. Среди гетерогенных катализаторов высокую активность показали анионообменные смолы с полимерной матрицей на основе сополимера дивинилбензола со стиролом. Активность смол не уступала активности гомогенных катализаторов. Первыми анионитами, используемыми в реакции диспропорционирования трихлорсилана, были зарубежные смолы марок Amberlyst-21, Amberlyst-26, IRA-400. Среди отечественных анионитов аналогами вышеупомянутых смол являются АН18-12П (аналог Amberlyst-21), АВ17-12П (аналог Amberlyst-26) и АВ27-10П. Каталитическая активность этих анионитов связана с привитой к бензольному кольцу аминогруппой. Однако связь аминогруппы с бензольным кольцом довольно слабая, поэтому применение смол этого типа ограничено их невысокой термостойкостью. Более перспективными оказались анионообменные смолы на основе сополимера винилпиридина с дивинилбензолом. Такие смолы, как показали проведенные исследования, выдерживали нагревание до 200°C без заметного изменения каталитических свойств. Смолы с привитой аминогруппой теряли активность уже при 120°C. Повышенная термостойкость винилпиридиновых смол позволила проводить диспропорционирование трихлорсилана при более высоких температурах, что, как показали проведенные исследования, не только повышало скорость реакции, но и увеличивало выход целевых продуктов.

Подтвержден факт, что схожесть химического состава анионита не гарантирует воспроизводимости его каталитической активности. Обновление рыночного ассортимента смолами данного типа требует исследования их каталитической активности. В качестве объектов исследования были выбраны аниониты марок ВП-14-КР и ВП-3Ап. Установлено, что каталитической активностью обладал только образец смолы марки ВП-3Ап производства ОАО «ВНИИХТ», имеющий макропористую структуру, матрица которого состоит из сополимера 4-винилпиридина и дивинилбензола. Проведено сравнение каталитической активности винилпиридиновой смолы ВП-3Ап с ранее изученными смолами данного типа. Показано, что смола устойчива к нагреванию до 200 °С. Проведение реакции диспропорционирования при температуре до 150 °С показало, что каталитическая активность сохраняется с повышением температуры.

Установлено, что внутренняя и внешняя диффузия не являются лимитирующими стадиями процесса диспропорционирования. Из экспериментальных данных получены значения энергии активации реакций диспропорционирования трихлорсилана и дихлорсилана. Показано, что скорость реакции диспропорционирования лимитируется адсорбционными процессами на поверхности катализатора.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА

В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин

ФГУП «Научно-исследовательский институт

Научно-производственное объединение «ЛУЧ» (ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»)

142100, ул. Железнодорожная, 24, г.Подольск, Московская обл., Россия

E-mail: vvi@istok.sialuch.ru

При получении высокочистого вольфрама различного изотопного состава методом водородного восстановления его гексафторида высокие требования по примесям предъявляются к участвующим в реакции компонентам – водороду и гексафториду вольфрама. Водород используется марки А (точка росы $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Его очистка от примесей кислорода, паров воды и пылевидных частиц проводится на очистителе баллонных газов типа 11ЧГМ-6-014 (точка росы $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), является стандартным процессом и не вызывает затруднений. Гексафторид вольфрама выпускается промышленностью только технической чистоты. Однако уникальные физико-химические свойства гексафторида вольфрама, в первую очередь его чрезвычайно низкая температура кипения ($17,3\text{ }^{\circ}\text{C}$), позволяют применить для его глубокой очистки от сопутствующих примесей эффективный метод – ректификацию.

С этой целью разработана экспериментальная опытно-промышленная установка с колоннами диаметром 60 мм. Колонны тарельчатого типа с ситчатой перфорацией и переточными трубками изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (наиболее коррозионностойкой по отношению к фторидам). Колонны этого типа имеют высокую эффективность, надёжны в работе и, что особенно важно для процесса глубокой очистки, они имеют небольшую поверхность на единицу интенсивности массообмена. Последнее обстоятельство позволяет снизить уровень вторичного загрязнения продукта «аппаратурными» примесями.

Для удобства монтажа и последующей эксплуатации, колонны выполнялись в виде унифицированных 15-ти тарельчатых секций, для каждой из которых исследованы гидродинамические и массообменные характеристики. В состав установки входят: три секции ректификационных колонн по 15 тарелок; нижний, средний и верхний кубы различного объёма; конденсатор; собиратель и измеритель потока; печь и экраны.

Разработана система управления установкой ректификации. Она предназначена для полуавтоматического ведения процесса очистки гексафторида вольфрама в заданном программой режиме по мощности и осуществляет непрерывный контроль основных параметров. Вся снимаемая информация во время процесса обрабатывается и хранится в персональном компьютере.

Приведён пример очистки наиболее характерной партии технического гексафторида вольфрама. Показана высокая эффективность процесса ректификации на колоннах данного типа. Степень чистоты полученных проб не менее 99,999 % мас.

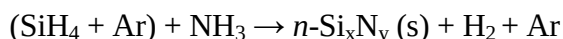
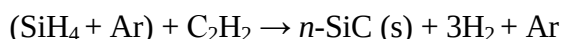
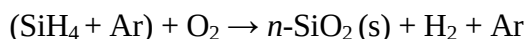
4. Твёрдые простые вещества и соединения

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

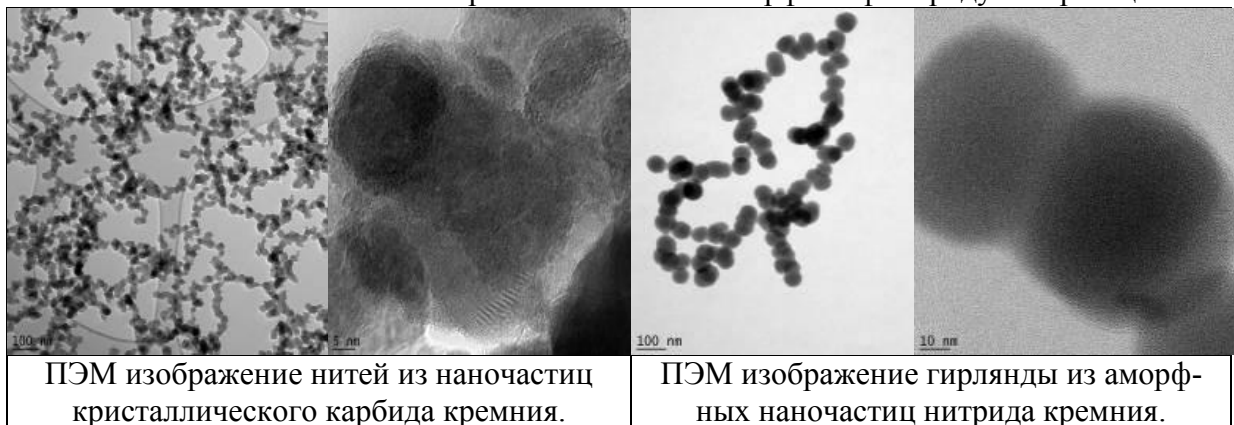
А.И. Сапрыкин, В.Н. Яковлев, Г.А. Поздняков

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3
saprykin@nniic.nsc.ru

Для получения наноразмерных порошков высокочистого кремния и его соединений, предложен способ разложения моносилана методом адиабатического сжатия газовых смесей на основе аргона и моносилана. Ранее [1] было установлено, что при адиабатическом сжатии смеси Ar:SiH₄ - 9:1 в реакторе реализуются условия (давление и температура), при которых происходит разложение моносилана и образование наноразмерных частиц кремния SiH₄(g) = Si(s) + 2H₂(g). Дополнительное введение в реактор, содержащий смесь моносилана и аргона, кислорода, ацетилена и аммиака позволило реализовать условия, при которых происходит образование твердых (s) наноразмерных частиц соединений кремния – оксида, карбида и нитрида



Метод адиабатического синтеза позволяет задавать размер, морфологию и фазовый состав получаемых наноразмерных порошков. Изображения, полученные с помощью и просвечивающего электронного (ПЭМ) микроскопа, показывают, что продукты реакции, состоят из сферических наночастиц, имеющих практически одинаковые размеры. Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что в зависимости от условий сжатия изменяется соотношение кристаллической и аморфной фаз продуктов реакции.



Отличительной особенностью предложенного способа является их высокая чистота (содержание основного компонента 99,995 мас. %), близкое к монодисперсному распределение частиц по размерам (индекс полидисперсности не превышает 0,1) и высокая (до 100 %) степень выхода целевого продукта.

1. Поздняков Г.А., Яковлев В.Н., Сапрыкин А.И. // ДАН. 2014. Т. 456. № 1. С. 60–63.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА ПРАЗЕОДИМА

А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Ж.Н. Галиева, А.А. Семенов, Б.Р. Кулагин, А.В. Галанцев
ООО «Лаборатория инновационных технологий» группы компаний «Скайград»,
г. Юбилейный, ул. Пионерская 1/4, e-mail: elekon-m@inbox.ru

Высокоочищенный оксид празеодима применяется в производстве сверхпроводников, лазеров, магнитов и других изделиях специального назначения. Данная работа является продолжением исследований ГК «Скайград» в области получения высокоочищенных веществ с помощью экстракционной очистки технических оксидов. Состав технического оксида празеодима приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходного технического оксида празеодима.

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
0,11	0,45	98,50	0,78	0,01	0,07	0,02	0,009

Исходный раствор получали растворением концентрата в азотной кислоте марки «хч». Экстракционную очистку проводили с использованием экстрагентов: 75% ТБФ (ТУ 2435-305-05763-458-01) и 30% Сuanex 572 (производство фирмы Cytes Industries B.V., США), разбавитель РЭД-3М (ТУ 0255-028-33014052-06). Анализы на содержание празеодима и примесей проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP- 6300 (США). Результаты приведены на рис. 1 и 2 и в табл. 2.

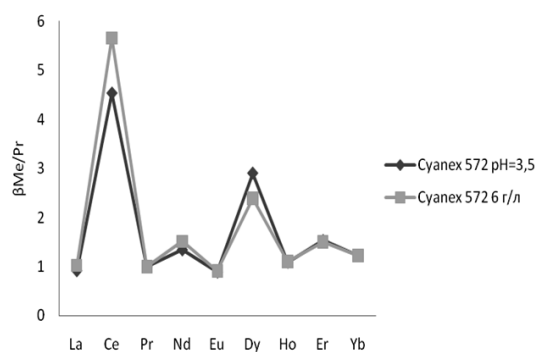
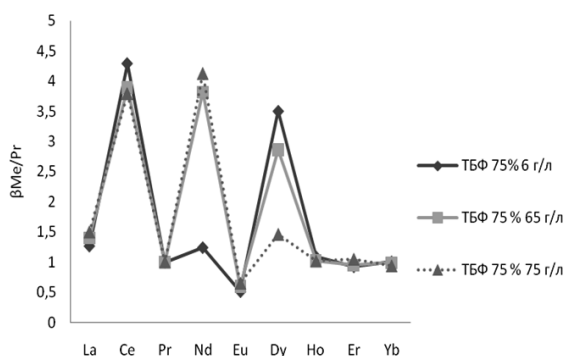


Рисунок 1 – Зависимость $\beta_{Me/Pr}$ для 75% ТБФ от содержания азотной кислоты в исходном растворе

Рисунок 2 – Зависимость $\beta_{Me/Pr}$ для 30% Сuanex 572 от содержания азотной кислоты в исходном растворе

Таблица 2 – Емкость экстрагентов при различных концентрациях азотной кислоты в исходном растворе

C _{HNO₃} , г/л (pH)	C _{РЗО} , г/л в экстрагенте	
	Сuanex 572	75% ТБФ
pH=3,5	26,15	-
6	21,48	128
65	7	100
450	-	32,0

На основании исследования выбраны и проверены оптимальные условия для экстракционной очистки в непрерывных условиях в каскаде центробежных экстракторов производства ГК «Скайград». Расчет количества ступеней теоретического каскада и потоков контактирующих жидкостей производили согласно [1]. Получен опытный образец оксида празеодима с чистотой 99,97 %.

1. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии М. «Металлургия », 1982, 376 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА МОНОЙОДИДА ИНДИЯ

А.А. Гасанов¹, Е.А. Лобачев², С.В. Кузнецов³, П.П. Федоров³

1-АО «Гиредмет», Москва, Б.Толмачевский пер., д.5, AAGasanov@giredmet.ru

2-ООО «ЛАНХИТ», Москва, ш.Энтузиастов 3, lanhit@girmed.ru

3-ИОФ им. А.М.Прохорова РАН, Москва,

Моноиодид индия находит применение в «металлических» лампах дневного света, наряду с галогенидами Na, Sc, Sn и др. металлов; в качестве материала для синтеза низкотемпературных полупроводников, таких как InN; как катализатор в реакциях органического синтеза. Исследуется возможность использования моноиодида индия в качестве детекторных материалов, что потребовало разработки технологии получения монокристаллов методом вертикальной направленной кристаллизации.

Известны три основных способа получения моноиодида индия: взаимодействием металла с HgI_2 , разложением InI_3 и прямым синтезом из элементов. Оптимальным третий способ, однако в описанном варианте он выполнялся в ампуле диаметром 10 мм под аргоном с длительной очисткой продукта от избытка йода и других примесей.

Основной способ очистки моноиодида индия от примесей – кристаллофизическая очистка трудоемкими и длительными методами направленной кристаллизации и зонной плавки. В то же время InI имеет очень благоприятные физико-химические параметры для его ректификации: $t_{пл} = \text{около } 365^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 715^\circ\text{C}$.

В данной работе изложены результаты синтеза InI из элементов (индий марки «ин-0» и йод марки «ч») и очистки моноиодида индия методом ректификации при атмосферном давлении в кварцевой установке. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Bruker Advance D8 (излучение $CuK\alpha$). Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения TOPAS. Примеси определяли методом икровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2. Коэффициенты разделения для системы жидкость – пар определяли методом равновесной перегонки в ампуле. После работы колонны в безотборном режиме собирали головную фракцию (3-5 % InI), содержащую легколетучие примеси. Отбор основной фракции занимал 5-6 часов. Кубовый остаток, включая динамический захват материала в колонну, составляет 8-9 %. Прямой выход продукта получен на уровне 85-88 %.

Нами изучены коэффициенты разделения для системы жидкость – пар InI для трудноотделяемых примесей, таких как Sb, Pb, Ga, Fe, методом равновесной перегонки в ампуле. Результаты приводятся в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты разделения примесей для системы жидкость-пар.

Примесь	Sb	Pb	Ga	Fe
A	0,9	1,8	0,4	0,6

По данным масс-спектрометрического анализа ректифицированного InI основными остаточными примесями являются Si, Cl, Ca, Cr, Ni, Cu, Ga (на уровне 0,2-0,3 ppm каждой) при суммарной чистоте 99.998+ % по металлическим примесям. Рентгенограмма полученного порошка соответствует дифракционной картине InI .

Выполненная затем кристаллофизическая очистка ректифицированного InI оказалась достаточно эффективна для отделения примесей Sn, Pb, Cd, Ni, Ag, Cu и несколько менее эффективна от примесей Zn и Mn.

Таким образом, прямой синтез из элементов и последующая ректификационная очистка могут использоваться для получения высокочистого InI .

Работа выполняется в рамках Соглашения № 14.604.21.0130 с Минобрнауки России, шифр темы 2014-14-576-0136

ОБЩЕЕ И ОСОБЕННОЕ В ПОЛУЧЕНИИ БЕЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Гасанов¹, Е.Л. Чувиллина²

1-АО «Гиредмет», Москва, Б.Толмачевский пер., д.5, AAGasanov@giredmet.ru

2-ООО «ЛАНХИТ», Москва, ш. Энтузиастов 34, lanhit@girmet.ru

В ряде областей техники находят применение безводные редкоземельные галогениды. Хлориды РЗМ используются в промышленности в основном для получения металлов и как прекурсоры для нанесения различных оксидных покрытий, как компоненты сложных высокотемпературных токопроводящих жидкостей. Бромиды лантана и церия используются для производства самых эффективных в настоящее время сцинтилляторов - промышленное производство монокристаллов $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ налажено на фирме 'Saint-Gobain Crystals' (Франция). Другим перспективным материалом для регистрации гамма-излучений является $\text{SrI}_2+\text{EuI}_2$. Основное промышленное применение иодиды РЗМ также нашли в производстве различных галогенных ламп, дающих чрезвычайно высокую светимость. Главным недостатком и проблемой использования редкоземельных галогенидов является их крайне высокая гигроскопичность, сопровождающаяся гидролизом с образованием различных оксигалогенидных соединений LnO_xHal_y .

Далее в докладе будут изложены следующие вопросы:

- способы получения безводных галогенидов РЗМ, описанные в литературе.
- свойства некоторых безводных трихлоридов, трибромидов и трииодидов РЗМ, имеющие важное значение для разработки способов очистки каждого из этих соединений: температуры плавления и кипения.
- обобщение практического многолетнего опыта по получению редкоземельных безводных галогенидов.
- общие стадии получения галогенидов РЗМ: получение кристаллогидрата (или комплексного кристаллогидрата); обезвоживание кристаллогидрата; дохлорирование (добромирование, доиодирование) продукта различными агентами; отделение полученного LnHal_3 от непрореагировавшего продукта.
- получение хлоридов РЗМ: различия и особенности проведения этих процессов для всех элементов лантаноидного ряда, использование различных хлорирующих агентов - HCl газ, CCl_4 , SOCl_2 , S_2Cl_2 , AlCl_3 , PCl_5 .
- получение бромидов РЗМ: общая стадия получения кристаллогидрата, увеличение различия в свойствах цериевой и иттриевой подгрупп при синтезе бромидов, образование дибромидов Sm , Eu , Yb .
- синтез иодидов РЗМ: растворение оксида в иодистоводородной кислоте, упаривание раствора, получение оксоиодида, использование SiI_4 и AlI_3 для доиодирования, получение EuI_2 .

Определение примесного состава полученных галогенидов РЗМ определяли методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-BM2 фирмы JEOL (Япония) в ИАСЦ АО «Гиредмет». Определение суммарного содержания О и ОН-групп в безводных галогенидах выполнялось взвешиванием нелетучего остатка, содержащего оксигалогениды различного состава, после отгонки летучего галогенида. Безводными можно считать соединения с содержанием кислорода не более 0.5%, ультра сухими - менее 0,01%. В институте «Гиредмет» и ООО «ЛАНХИТ» получены все безводные и ультра сухие хлориды РЗМ, большинство бромидов и иодидов, кроме трибромидов и трииодидов Sm , Eu , Yb .

Работа выполняется в рамках Соглашения № 14.576.21.0001 с Минобрнауки России, шифр 2014-14-576-0056-080

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ЙОДИДА СТРОНЦИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

И.И. Новоселов, В.В. Емельянов, В.А. Федотов, Д.Ю. Троицкий

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Новосибирск 630090, пр. Лаврентьева 3, e-mail: niv@niic.nsc.ru

В качестве исходных использовали $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (pure Merck kGa), йод (ОСЧ 2–4 ТУ 6-09-2545-77), воду дионизованную (20 мОм), муравьиную (ГОСТ 5858-73 (изм.1-3)) и йодистоводородную кислоты (ГОСТ 4200-77 (изм.1)). Кислоты предварительно дважды суббойлерно перегонялись. Формиат и водный SrI_2 получали из исходного гидроксида. Безводный SrI_2 – нагреванием в вакууме кристаллогидратов, без предварительной очистки кристаллизацией из растворов, до полного плавления образующегося безводного йодида. Очистку кристаллизацией из расплава проводили методом вращения контейнера.

В табл. приведено содержание обнаруженных примесей % мас.. Метод анализа – лазерный масс-спектрометрический, позволяющий определять содержание ~ 70 элемент-примесей с пределами обнаружения 10^{-3} – 10^{-5} % мас.

Элемент-примесь	(исх.) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1 ^{ая} из р-ра $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$	2 ^{ая} из р-ра $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$	1 ^{ая} из р-ра SrI_2	2 ^{ая} из р-ра SrI_2	3 ^{ая} из р-ра SrI_2
Na	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)
Mg	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)
Cl	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
K	н/о($1 \cdot 10^{-3}$)	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)
Ca	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Cr	н/о($1 \cdot 10^{-3}$)	$5 \cdot 10^{-4}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)	$5 \cdot 10^{-4}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)
Mn	н/о($1 \cdot 10^{-3}$)	$7 \cdot 10^{-4}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)
Fe	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)
Cu	н/о($1 \cdot 10^{-3}$)	$9 \cdot 10^{-4}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	н/о($1 \cdot 10^{-5}$)
Br	н/о($1 \cdot 10^{-3}$)	н.д.	н.д.	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Ba	$6 \cdot 10^{-2}$	н.д.	н.д.	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
La	н/о($1 \cdot 10^{-3}$)	н.д.	н.д.	$7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	н/о($3 \cdot 10^{-5}$)
н/о– содержание примеси ниже предела обнаружения, указанного в скобках						
н.д.–данные о содержание примеси не получены						

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЧИСТЫХ АЛЮМИНИЯ И ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

М.В. Рыжова, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6,
E-mail: ryzhova@iptm.ru

Плёнки нитрида алюминия представляют большой интерес для применений в новых поколениях электронных устройств. Это перспективный материал для создания различных оптоэлектронных приборов, благодаря его пьезоэлектрическим свойствам - для поверхностно-акустических волновых устройств и пьезоэлектрических ультразвуковых преобразователей. В отличие от плёнок нитрида галлия, нитрид алюминия не разлагается при высоких температурах. В данной работе получены плёнки нитрида алюминия на кремниевых подложках методом газофазного синтеза в трёхзонном кварцевом реакторе, с использованием особочистого алюминия и хлорида аммония. Данный метод позволяет получать нитрид алюминия дешево, технологически просто с хорошей степенью воспроизводимости. Процесс проводился по следующей схеме. В первой (высокотемпературной) зоне находились образцы рабочей поверхностью вверх. Во второй температурной зоне находился алюминиевый брусок со сквозным отверстием диаметром 5 мм в центре. В третьей зоне помещалась кварцевая лодочка с твёрдым хлоридом аммония. При нагревании хлорида аммония происходила его сублимация. Продукты сублимации (NH_3 и HCl), проходя через нагретый алюминий, вступали с ним в реакцию с образованием паров моноаммиака трихлорида алюминия. Пары переносились током азота в высокотемпературную зону, где протекал пиролиз AlCl_3NH_3 с образованием нитрида алюминия. При синтезе нитрида алюминия описанным методом наибольший прирост массы наблюдался на подложках, расположенных в начале зоны роста.

Полученные образцы исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), катодolumинесценции, химического микроанализа, комбинационного рассеяния и рентгеновской дифрактометрии. На рис. 1 представлено РЭМ изображение поперечного скола толстой плёнки нитрида алюминия. В зависимости от условий синтеза, были получены как толстые плёнки нитрида алюминия, так и массивы толстых стержней.

Проведённые исследования подтверждают, что предложенный метод позволяет получать плёнки нитрида алюминия с высоким кристаллическим совершенством, что делает его перспективным для применения в различных областях науки и техники.

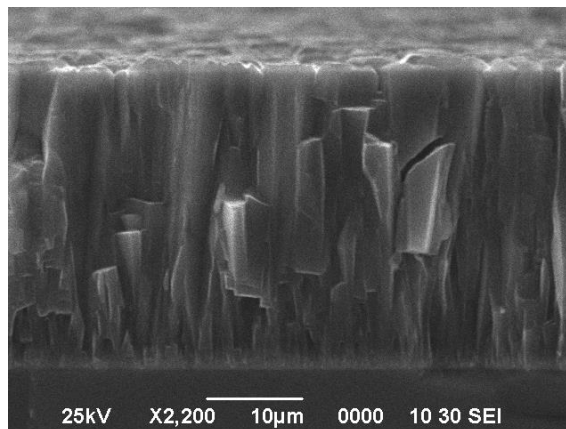


Рис. 1. РЭМ изображение толстой плёнки AlN.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА НЕОДИМА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОГИПСА

А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Ж.Н. Галиева, А.А. Семенов, Б.Р. Кулагин, А. В. Галанцев
ООО «Лаборатория инновационных технологий» группы компаний «Скайград»,
г. Юбилейный, ул. Пионерская 1/4, e-mail: elekon-m@inbox.ru

Цель работы – получение высокочистого оксида неодима путем экстракционного разделения ГРЗК, выделенного из фосфогипса по технологии ГК «Скайград» [1].

Состав ГРЗК по индивидуальным РЗЭ приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав ГРЗК

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
20,49	45,92	5,06	17,00	2,34	0,62	1,77	0,07	0,94	0,14	0,27	3,50	0,10

Исходный раствор получали растворением ГРЗК в азотной кислоте марки «хч». В качестве экстрагентов использовали 75% ТБФ (ТУ 2435-305-05763-458-01) и 30% Суанех 572 (производство фирмы Cytes Industries B.V., США), разбавитель РЭД-3М (ТУ 0255-028-33014052-06). Определение содержания индивидуальных РЗЭ и примесей проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-6300 (США). Результаты исследования приведены в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2 – Показатели разделительной экстракции ГРЗК для 30% Суанех 572 и 75% ТБФ (О:В=1:3, время контакта -10 мин., pH оптимальный для максимального насыщения)

экстрагент	pH	C _{орг} , г РЗО/л	$\beta_{\text{Sm/Nd}}$	$\beta_{\text{Pr/Ce}}$	$\beta_{\text{Nd/Pr}}$
30% Суанех 572	3,5	20,8	2,01	1,71	1,13
75% ТБФ	1,0	100	2,57	1,63	1,51

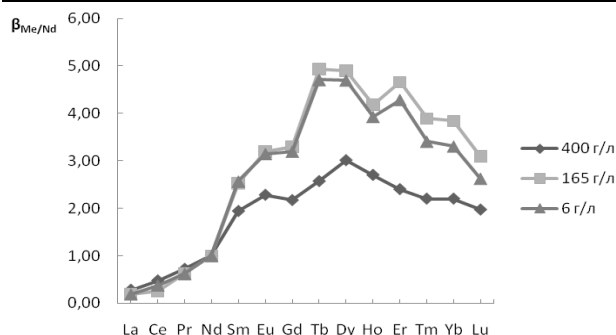


Рисунок 1 – Зависимость $\beta_{\text{Me/Nd}}$ для 75% ТБФ от содержания азотной кислоты в исходном растворе

На основании исследования выбраны и проверены оптимальные условия для разделительной экстракции в непрерывных условиях в каскаде центробежных экстракторов производства ГК «Скайград». Получен опытный образец высокочистого оксида неодима, который по составу примесей удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам для производства магнитов на основе сплава Nd-Fe-B [2].

Данная работа проведена совместно с АО «Гиредмет» ГНЦ РФ в рамках соглашения с Минобрнауки РФ № 14.579.21.0049, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57914X0049.

Литература

1. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса (Патент RU № 2487834), C01F 17/00, 2013;
2. Буйновский А.С., Буйновский П.А. и др. Фторидная технология получения магнитных материалов на основе РЗЭ для ядерной энергетики, Томск, Изд-во Томского государственного университета систем управления и электроники, 2012, 434с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Калашник О.Н., Грибов Б.Г.

1.ЗАО «Научно-исследовательский институт материаловедения»

124460,г.Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.4 стр.2

E-mail: vk66@mail.ru

ОАО «НИИ молекулярной электроники и завод «МИКРОН»

124460,г.Москва, Зеленоград, 1^й Западный проезд, д.12 стр.1

В докладе приведены сведения о получении порошков монооксида кремния и карбида кремния высокой чистоты. Работа выполнена ОАО «Научно-исследовательский институт особо чистых материалов». Синтез материалов производился на установке «Монооксид», разработанной и изготовленной ОАО «НИИ точного машиностроения» г. Зеленоград.

В России отсутствует производство монооксида кремния. Нами была разработана технология получения высокочистого монооксида кремния. Технология включает операции: приготовление шихты, синтез и сублимация SiO, измельчение конденсата и его упаковку. В качестве исходных материалов использовали кварцевую крупку чистой 4N и кремниевый порошок 4N. В результате вакуумной сублимации получается монооксид кремния 5N. Оптимизация технологического процесса получения монооксида кремния высокой чистоты изложена в работе [1]. При температуре 1350⁰С вакууме 4*10⁻² мм рт.ст. и продолжительности процесса 1-1,5 часа выход в сублимат монооксида кремния составляет от 70 до 90 %. В твёрдом состоянии монооксид кремния представляет смесь двух нанопорошков кремния и диоксида кремния. Была проведена работа по получению порошков нанокремния: разработаны условия отжига монооксида кремния и селективного травления диоксида кремния. Получены наночастицы кремния размером от 3 до 30 нм, которые обладали фоточувствительными свойствами. При использовании наночастиц кремния в фотоэлектропреобразователях солнечной энергии КПД устройств повысился на несколько %.

Карбид кремния является одним из наиболее перспективных и востребованных материалов для высокотемпературной, радиационно-стойкой, силовой и быстродействующей электроники. Для выращивания монокристаллов карбида кремния требуется высокочистый порошок SiC. Нами была разработана технология получения высокочистого порошка SiC. В качестве исходных материалов использовали порошок спектрально чистого углерода и порошок кремния марки 6N. Компоненты тщательно шихтовали, сушили и прокаливали. Синтез SiC проводили в атмосфере аргона при температуре 1500-1700⁰С. Получен порошок карбида кремния чистотой 99,9995 %.

В результате испытаний порошка SiC в ЛЭТИ были получены монокристаллы карбида кремния Ø76 мм с существенно более низким содержанием примесей по сравнению со стандартным процессом, с использованием общедоступной шихты производства Saint Goban (Норвегия). Содержание азота удалось снизить на 1,5-2 порядка, бора - в 2 раза, алюминия - в 6 раз. Концентрация остаточного азота в полученном слитке составляла величину 3*10¹⁷ см⁻³.

Литература

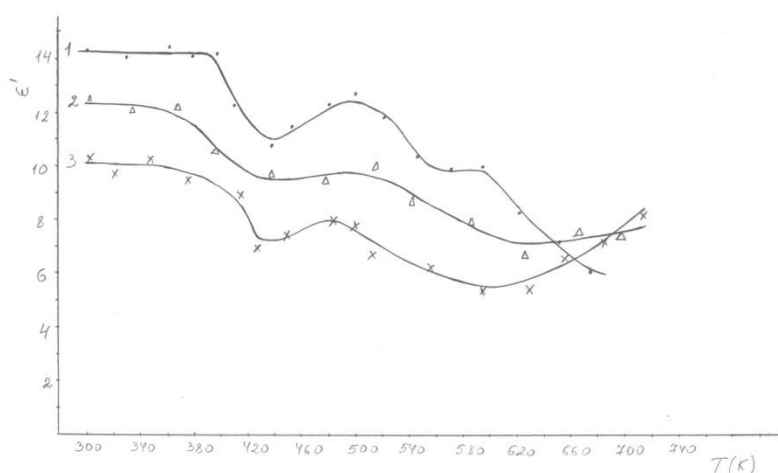
1. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н., Герасименко Н.Н., Смирнов Д.И., Суханов В.Н.//Известия вузов. Электроника № 4, 2011, С3-8

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЭРБИЯ (Er_2O_3) НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Л.А.Халилова, Н.Н.Джафарова, Н.В.Чернышева, А.С.Гахраманова, С.И.Бананярлы
НАНА Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева,
г. Баку, проспект Г. Джавида 113, E-mail: ishr_az@yahoo.com

Создание материалов, отвечающих требованиям современной техники, является неотъемлемой задачей фундаментальных исследований в области неорганического синтеза. Учитывая перспективность новых оксидных материалов для последующего внедрения и выявления корреляции свойств от состава была исследована многокомпонентная боратная система $\text{CuO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

Исследование электрофизических свойств показало, что стеклосплавы тройной системы $\text{CuO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ в основном являются диэлектриками. В отличие от них образцы системы $\text{CuO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ являются сильно компенсированными материалами и с увеличением содержания ZnO в системе увеличивается и значение электропроводности. Было исследовано влияние Er_2O_3 на физические свойства сплавов состава: 50 mol % ($\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) – 50 mol % [$\text{ZnO}_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$], где $x=0,02, 0,05$. Определены электросопротивление, диэлектрическая проницаемость образцов, а также изучена температурная зависимость исследуемых свойств. $T \approx (300\text{-}400) \text{ K}$.



Исследование показало, что в составах, где добавлены Er_2O_3 , уменьшаются диффузионные способности. Известно, что Er^{3+} ионы относятся к тяжелым металлическим атомам и по сравнению с ионами атомов бора, кислорода, меди менее подвижны. Именно это позволяет формировать в системе сложные структуры. По этой же причине в указанных составах значение электросопротивления выше, а диэлектрическая проницаемость относительно ниже.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ЛЕГИРОВАННЫХ Gd_2O_3

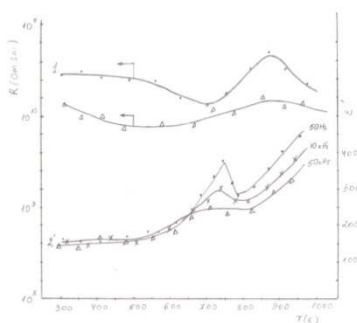
Н.В.Чернышева, Н.Н.Джафарова, Л.А.Халилова, И.Ф.Мехтиева, С.И.Бананярлы
НАНА Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева
г. Баку, проспект Г. Джавида 113, E-mail: ishr_az@yahoo.com

Поиск новых оксидных неорганических материалов осуществляли на основе физико-химических исследований системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Были изучены фазовые взаимодействия в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, определены области стеклообразования, изучены электрофизические и тепловые свойства полученных сплавов, в том числе составов легированных Gd_2O_3 .

Большой интерес представляют вещества, в состав которых вошли компоненты Gd_2O_3 , Er_2O_3 . Установлено, что материалы, полученные с участием этих компонентов, могут быть использованы в качестве памяти, в разнообъемных конденсаторах и переключателях, работающих при сравнительно высокой частоте и в различных условиях.

Определены диэлектрические, электрофизические, тепловые, механические (твердость, плотность) свойства в ряде составов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3)$.

Опыты проводились при температурном интервале $T=300\div950$ К. Изучены электросопротивление при различных частотах, исследованы зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.



Установлено, что в образцах 95 % mol % ($2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) - 4,8 mol % ($2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$) + 0,2 mol % Gd_2O_3 при температурном интервале $T=300\div950$ К электросопротивление образцов относительно стабильно и соответствует $R \approx (2\div4) \cdot 10^{10}$ Ом. Также изучена зависимость диэлектрической проницаемости этого образца при частоте $f = 5, 10, 50$ кГц. Выявлено, что при увеличении значения частот уменьшается значение ϵ от 450 до 350. Это уменьшение наблюдается и в температурах больше $T > 950$ К. При температурном интервале $T=300\div600$ К значение ϵ в зависимости от частот меняется в диапазоне $\epsilon \approx 150\text{-}160$. Также изучена зависимость сопротивления от температуры.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА

С.А.Василенко¹, А.А.Гасанов¹, Е.Л.Чувилина²

1-АО «Гиредмет», Москва, Б.Толмачевский пер.5, AAGasanov@giredmet.ru

2-ООО «ЛАНХИТ», Москва, ш.Энтузиастов 34, lanhit@girmet.ru

Стабильный изотоп Мо-98 используется в качестве исходного материала для альтернативных (без мишеней из высокообогащенного урана) методов производства медицинского изотопа Мо-99. Содержание примесей вольфрама и ниобия должно быть ниже 5 ppm, определенные требования также предъявляются по содержанию радиоактивных элементов и некоторых элементов-примесей.

Анализ литературных данных позволил предположить, что очистка молибдена от примесей будет возможна в виде достаточно летучего при повышенных температурах оксида, при сублимации которого все перечисленные примеси должны остаться в кубовом остатке.

Все исследования были выполнены на необогащенном и достаточно чистом образце оксида молибдена, который был загрязнен вольфрамом, ниобием, торием и ураном, а также имел примеси цинка и марганца; содержание указанных примесей находилось в пределах 20-100 ppm, уран и торий – 42 и 24 ppb соответственно.

Процесс сублимации проводили в кварцевом реакторе при температурах выше 650°C в вакууме. Исходный материал, полученные продукты и кубовые остатки анализировали в виде аммонийных растворов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN DRC-e фирмы Perkin Elmer по методике, изложенной в п.4.2 ТУ 2621-001-07624577-2012, а уран и торий - по опытной методике «Оксид молибдена. Определение урана и тория методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой». Важным условием разрабатываемого способа была минимизация безвозвратных потерь оксида из-за высокой стоимости исходного материала (изотопа Мо-98).

В результате выполненной работы были получены образцы оксида молибдена, содержание примесей в которых уменьшились в 30 раз для ниобия, в 26 раз для тория, в 7 раз для урана, цинк и марганец – ниже пределов обнаружения, безвозвратные потери составили менее 5 %.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ЧИСТОТОЙ 99,9 % ЭЛЕКТРОЛИЗНО-ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДОМ

А.А. Гасанов, О.В. Юрасова, Т.В. Добрынина, Т.А. Харламова, А.Ф. Алафердов
АО «Гиредмет», г.Москва, Б.Толмачевский пер., д.5, OVYurasova@giredmet.ru

В практике получения редкоземельных металлов (РЗМ) широко применяются методы разделения, основанные на способности некоторых лантаноидов окисляться до четырехвалентного состояния. Метод окисления характерен в технологии извлечения церия из суммы РЗМ, обычно его выделяют на первых стадиях переработки РЗМ, в связи с преобладанием в редкоземельном сырье.

Известны различные методы окисления церия: применение кислорода воздуха, озона, перманганата калия, перекиси водорода, обжиг, электрохимия, др. Окисленный Се (IV) отделяют от РЗМ осаждением, ионным обменом либо экстракцией. В литературе отмечается эффективность сочетания электрохимического окисления и жидкостной экстракции, к несомненным преимуществам которых относятся непрерывность и производительность процесса, возможность его автоматизации, а также высокая степень извлечения металла. Однако при обзоре состояния современного отечественного производства редкоземельных металлов нами не обнаружено ни одного реально работающего электрохимического процесса окисления церия в практике переработки РЗМ.

Целью настоящей работы было создание технологии выделения церия из суммы РЗМ с получением оксида церия чистотой не ниже 99,9 % с использованием преимуществ электролизно-экстракционных методов и современного оборудования.

Исходным сырьем для исследований служили нитритные модельные растворы церия и технологические растворы, содержащие всю сумму редкоземельных оксидов (РЗО) приготовленные из группового редкоземельного концентрата производства ОАО «СМЗ», полученного из лопаритового концентрата. В результате исследований разработан процесс выделения церия из суммы РЗМ основанный на двух методах.

1. Окисление церия электрохимическим методом с применением электролизера оригинальной конструкции с разделением анодного и катодного пространства диафрагмой, нерастворимыми анодами из титана с активирующим анодным покрытием. Определены оптимальные условия процесса: концентрация РЗО и CeO_2 в анолите; концентрация азотной кислоты в электролите; плотность тока. Изучено влияние давления в анодной и катодной камерах на потери РЗМ, за счет их попадания из анодной камеры в катодную через диафрагму. Установлено, что соблюдение оптимальных условий электрохимического окисления церия обеспечивает для технологических растворов степень превращения Се (III) в Се (IV) не менее 99 %.

2. Извлечение и очистка церия экстракционным методом с применением каскада центробежных экстракторов. В качестве экстрагента выбран надежный и известный в технологии РЗМ три-н-бутилфосфат (ТБФ), который разбавляли керосином для предотвращения пересыщения органической фазы. По результатам исследований определены оптимальные условия извлечения и очистки церия от примесей, его выделения из экстрагента, регенерации ТБФ.

Таким образом, несмотря на сложный многокомпонентный состав технологического сырья, сочетание электрохимических и экстракционных методов обеспечивает достаточно полное выделение церия из концентрата РЗЭ (≥ 95 %) и получение оксида церия заданной чистоты (99,9 % по сумме РЗМ), кроме того позволяет автоматизировать процесс и значительно сократить время переработки РЗМ.

Работа выполняется в рамках Соглашения 14.579.21.0049 с Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57914X0049.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ХЛОРИДА ИТТРИЯ

Р.А.Езафаров¹, Е.Л.Чувиллина², Е.А.Лобачев²

1-АО «Гиредмет», Москва, Б.Толмачевский пер., д.5

2-ООО «ЛАНХИТ», Москва, ш.Энтузиастов 34, lanhit@girmet.ru

Безводный хлорид иттрия используется для выращивания кристаллов – компонентов лазеров, термоэлектронных преобразователей, в качестве прекурсора в органическом синтезе, как исходный материал для получения чистого металлического иттрия. Основными требованиями, предъявляемыми к материалу, являются: содержание примесей переходных (красящих) металлов на уровне нескольких ppm, минимизация примесей кислорода и углерода, которые влияют на качество кристаллов.

Получить безводный хлорид иттрия высушиванием его кристаллогидрата, как это делается для многих других представителей лантаноидного ряда, невозможно, т.к. в процессе сушки даже в атмосфере газообразного хлористого водорода, он превращается в оксихлорид переменного состава. Другой известный способ получения хлоридов РЗМ – хлорирование оксидов четыреххлористым углеродом – для иттрия также не дает хороших результатов, выход готового продукта даже через несколько суток непрерывного хлорирования не превышает 30-35%. В отличие от других оксидов РЗМ этот процесс для иттрия имеет узкий возможный температурный интервал: при низких температурах не идет хлорирование, верхний предел определяется температурой плавления образующегося YCl_3 – около 720 °C.

Разработанная нами методика, включающая получение кристаллогидрата, ступенчатую сушку его в токе аргона и дохлорирование CCl_4 в течение 6 часов в специальном реакторе, позволила существенно увеличить (до 82-85%) выход YCl_3 . Полученный хлорид далее очищается дистилляцией от остатка оксихлорида и от целого ряда примесей (щелочных и щелочно-земельных металлов, железа, никеля, марганца, меди, а также органических продуктов). Содержание переходных металлов в полученном нами YCl_3 находится на уровне 1-2 ppm, содержание кислорода – менее 30 ppm.

Работа выполняется в рамках Соглашения № 14.576.21.0001 с Минобрнауки России, шифр 2014-14-576-0056-080

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)

А.В. Хомяков, Е.Н. Можжевитина, А.П. Садовский, В.А. Сухарев, И.Х. Аветисов
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047,
Москва А-47, Миусская пл., д. 9; E-mail: aich@rctu.ru

Актуальной задачей в области создания эффективных систем передачи энергии является разработка технологии оптических лазерных систем с возможностью генерации излучения высокой интенсивности в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне длин волн. Наиболее перспективно и коммерчески оправданно применение УФ твердотельных лазеров в электронной промышленности, медицине и технологии полимерных продуктов. Одним из самых популярных материалов для данного применения является нелинейно-оптический кристалл трибората лития (LBO), который сочетает широкую область прозрачности (0,16 – 2,6 мкм) с высоким нелинейным удвоением.

К настоящему времени наибольшее распространение получила технология выращивания крупных (до 2,5 кг) кристаллов LBO раствор-расплавным методом из системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$, в которой оксид молибдена (VI) выполняет роль растворителя и снижает вязкость расплава для организации более эффективного теплопереноса. Для получения высококачественных кристаллов LBO требуется препарат оксида молибдена (VI) высокой степени примесной чистоты и заданным отклонением от стехиометрии.

В настоящей работе была разработана методика получения поликристаллического оксида молибдена (VI) с примесной чистотой не ниже 99,992 мас. % по данным ИСП-МС и минимальным отклонением от стехиометрического состава, которое подтверждалось крайне низкой химической реакционной способностью фазы. Препараты были охарактеризованы методами ИК и КРС спектроскопии, определены закономерности изменения параметров решетки от условий получения.

Установлено, что использование синтезированного высокочистого MoO_3 при выращивании кристаллов LBO снижает растворение тигля и конструктивных элементов ростовой системы, изготовленных из платины, и позволяет получать кристаллы с улучшенным структурным совершенством.

Работы выполнены при поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.577.21.0146

Анализ высокочистых веществ и материалов

5. Анализ летучих веществ

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВАХ

В.А. Крылов

Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950, г. Нижний Новгород ГСП-75,
ул. Тропинина 49,
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний
Новгород ГСП-20 пр. Гагарина 23 e-mail:k858995@mail.ru

Современные методы анализа должны обеспечивать определение металлов в высокочистых летучих веществах (постоянные газы, вода, хлориды, гидриды, металло-органические соединения) на уровне $10^{-9} - 10^{-10} \%$, а металлоидсодержащих примесей - $10^{-5} - 10^{-8} \%$. Примесночувствительные свойства летучих веществ проявляются в меньшей степени, чем это характерно для кристаллических. Поэтому концентрирование примесей в летучих веществах становится необходимым условием достижения достаточно низкого предела обнаружения.

В сообщении рассмотрено концентрирование следующих основных групп примесей: постоянных газов; органических веществ; взвешенных частиц; летучих и нелетучих производных элементов. Обсуждаются возможности химических, физико-химических и физических методов концентрирования. Показано, что химические методы имеют ограниченное применение из-за недостаточной чистоты реактивов и высокой поправки контрольного опыта. Основное применение химических методов состоит в выделении относительно инертных органических веществ из неорганических матриц. Наибольшее применение нашли физико-химические и физические методы: дистилляция, экстракция, хроматография, адсорбция, кристаллизация, фильтрация. Потенциальные возможности двухфазных методов концентрирования могут быть оценены на основе накопленной вероятности значений коэффициента распределения для соответствующих равновесий. Показано, что при значениях коэффициента распределения менее 1,5 – 2 целесообразно использовать многоступенчатые противоточные методы, среди которых наибольшее применение нашла ректификация. В последние годы развитие получили методы микроэкстракционного концентрирования. Масса концентрата уменьшена до нескольких миллиграмм. Эффективность микроэкстракционных методов высока – значения коэффициента концентрирования составляют от нескольких сотен до тысячи.

Рассмотрены вопросы взаимосвязи: метод концентрирования – объект анализа, а также влияние подготовки аппаратуры и чистоты помещений на надежность концентрирования примесей.

Приведены сведения по значениям предела обнаружения примесей, достигнутые с использованием различных методов концентрирования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ ГИДРИДОВ $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ И $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.Ю. Созин¹, В.А. Крылов^{1,2}, О.Ю. Чернова¹, А.Д. Буланов¹, А.Ю. Лашков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, имический
факультет, 603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

e-mail: k658995@mail.ru

Высокочистые изотопно-обогащенные кремний и германий получают термическим разложением их гидридов. Основной источник примесей в получаемых германий и кремний – исходные гидриды. Используемые силан и герман должны обладать высокой химической и изотопной чистотой, поэтому исследование их примесного состава является актуальной задачей.

Анализ изотопно-обогащенных силана $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ и германа $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ проводили с использованием хромато-масс-спектрометра “Agilent 6890/MSD 5973N”. Содержание основного изотопа в изучаемых гидридах составляло 99,99 % (^{28}Si), 99,909 % (^{29}Si), 99,944 % (^{30}Si), 99,95 % (^{72}Ge), 99,876 % (^{73}Ge), 99,91 % (^{74}Ge), 88,10 % (^{76}Ge). Определение примесей проводили в силанах и германах, очищенных низкотемпературной ректификацией. Для разделения примесей использовали кварцевые капиллярные колонки GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем, CarbonPlot 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с углеродным сорбентом и колонку 25 м × 0,26 мм, $d_f=0,25$ мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Дозирование пробы в прибор осуществляли с помощью вакуумной системы, выполненной из нержавеющей стали. Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST, с известными из литературы и на основе собственной расшифровки спектров. В образцах силана и германа установлены примеси постоянных газов, предельных и непредельных углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_9$, фтор-, хлорсодержащих и ароматических углеводородов, гомологов силана и германа, алкилпроизводных силана и германа, силоксанов, фторсилоксанов, сероуглерода, сероокиси углерода, диоксана. В силане общее число установленных примесей составило более 50, в германе – более 40. Показано, что кремний- и германийсодержащие вещества, как и основной компонент, являются изотопно-обогащенными. Установлено, что в процессе изотопного обогащения германа, в нем происходит концентрирование примесей с близкими к нему молекулярными массами. Такими веществами являются бензол, 2-хлорпропан, сероуглерод, 1-фторбутан. Определение концентраций примесей проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Концентрации примесей, для которых отсутствовали градуировочные зависимости определяли через связь чувствительности детектирования и величины их полного сечения ионизации. Пределы обнаружения примесей составили $1\cdot 10^{-5}$ – $5\cdot 10^{-8}$ мол. % и находятся на уровне лучших опубликованных.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В МОНОСИЛАНЕ

О.С.Аношин¹, А.П.Котков¹, П.Г.Сенников², Н.Д.Гришинова¹, А.И.Скосырев¹

¹ ОАО «НПП»Салют», г.Нижний Новгород, ул.Ларина 7, saluthps@mail.ru

² Институт химии высокочистых веществ РАН им. Г.Г.Девярых, г. Н.Новгород

Наиболее чистый полупроводниковый кремний получают разложением моносилана (SiH_4). Чистота исходного моносилана оказывает решающее влияние на качество кремния. Наиболее эффективным методом очистки моносилана является низкотемпературная ректификация в режиме отбора примесей [1]. В процессе очистки более летучие, чем моносилан примеси концентрируются в «лёгкой фракции» (ЛФ). Это - метан, водород, ацетилен и углекислый газ. Последний представляет собой наиболее трудноудаляемую примесь этой группы.

Для определения содержания углекислого газа (CO_2) в моносилане преимущественно используется газохроматографический метод анализа. С применением методики хромато-масс-спектрометрического анализа достигнуто значение предела обнаружения CO_2 в моносилане $1 \cdot 10^{-5} \% \text{ об.}$ [2]

В настоящей работе приводятся результаты разработки методики определения содержания углекислого газа в моносилане методом ИК-Фурье спектроскопии. Для анализа применялся вакуумный ИК-Фурье-спектрометр Vertex-80v (разрешение $0,1 \text{ см}^{-1}$, длина оптического пути 8 м, давление пробы 760 торр). Содержание CO_2 определяли непосредственно в ходе очистки моносилана в отборах «легкой фракции». Диапазон измеряемых концентраций составил $1 \cdot 10^{-1} \div 2 \cdot 10^{-5} \% \text{ об.}$

Возможность снижения предела обнаружения была проверена на спектрометре IFS-125 (разрешение $0,005 \text{ см}^{-1}$, длина оптического пути 12 м). Были исследованы зависимости формы аналитической полосы поглощения углекислого газа при 2364 см^{-1} от давления пробы и оптического разрешения. Подобраны оптимальные условия анализа – давление пробы 100 торр, разрешение $0,01 \text{ см}^{-1}$. Дальнейшее снижение разрешения значительно увеличивает время проведения анализа и ошибку измерения, связанную с натеканием CO_2 в кювету из атмосферы. Предел обнаружения разработанной методики составил $5 \cdot 10^{-6} \% \text{ об.}$

В процессе очистки моносилана на ректификационной колонне была апробирована методика концентрирования примесей. В ходе эксперимента примеси из образца моносилана массой $300 \div 1000 \text{ г}$ концентрировались в пробу массой $3 \div 6 \text{ г}$. Таким образом, концентрация примесей в отобранной пробе превышала исходную концентрацию в $100 \div 200$ раз. Это дало возможность понизить предел обнаружения разработанной методики по определению CO_2 в моносилане более чем на порядок до величины $1 \cdot 10^{-7} \% \text{ об.}$

С применением разработанной методики были получены образцы высокочистого моносилана, содержание углекислого газа в которых было меньше $1 \cdot 10^{-7} \% \text{ об.}$

Литература

1. Девярых, Г. Г. Летучие неорганические гидриды особой чистоты / Г.Г. Девярых, А.Д. Зорин. – М. : Наука, 1974.
2. Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрический анализ силана высокой чистоты. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, 2007 г.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ $^{32}\text{SF}_6$ И $^{34}\text{SF}_6$ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

В.А. Крылов^{1,2}, О.Ю. Чернова¹, А.Ю. Созин¹, Т.Г. Сорочкина¹, Л.Б. Нуштаева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический
факультет, 603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23
e-mail: k658995@mail.ru

Перспективным направлением фундаментальных исследований является изучение свойств моноизотопной серы, а также создание новых функциональных устройств и материалов на ее основе. Исходным веществом для получения изотопно-обогащенной серы является ее изотопно-обогащенный гексафторид. В литературе имеются данные по определению содержания узкого круга примесей в гексафториде серы природного изотопного состава на уровне не ниже $5 \cdot 10^{-5}$ об.%, что недостаточно для разработки получения высокочистой серы. Данные по исследованию примесного состава изотопно-обогащенного гексафторида серы в литературе не найдены. Поэтому определение примесей в гексафториде серы и регистрация их на более низком уровне весьма актуальны.

В работе исследовали примесный состав гексафторида серы $^{32}\text{SF}_6$ со степенью обогащения 99,6 % и $^{34}\text{SF}_6$ со степенью обогащения 99,89 %. Анализ проводили с помощью установки, включающей хромато-масс-спектрометр “Agilent 6890/5973 N” и вакуумную систему пробоотбора, выполненную из трубок нержавеющей стали марки 12X18H10T и мембранных вентилях производства “ООО Лазер-Газ”. Объем пробы, направляемой в хроматографическую колонку, составлял 50 мкл. Давление пробы – 0,1-1 атм. Для разделения примесей использовали адсорбционную капиллярную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с модифицированным силикагелем и 25 м × 0,26 мм, $d_f=0,25$ мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Ионизацию примесей осуществляли методом электронной ионизации при энергии электронов 70 эВ. Примеси идентифицировали сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST. В гексафторидах серы $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ установлены примеси постоянных газов, ксенона, углеводородов C_1 - C_8 , бензола, толуола, тетрафторметана, сероуглерода, сероокиси углерода, диэтилового эфира, диэтилсульфида, ацетона, 2-метилфурана, перфторметилциклогексана.

Определение примесей проводили методом абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные зависимости строили по результатам анализа искусственных смесей индивидуальных веществ, приготовленных в диапазоне концентраций $2 \cdot 10^{-1}$ - $4 \cdot 10^{-5}$ мол.%. Концентрации примесей, для которых отсутствовали градуировочные смеси, определяли по связи зависимости чувствительности их детектирования от величин полных сечений ионизации. Значения пределов обнаружения примесей рассчитывали по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта для режима селективного ионного детектирования, они составили $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-7}$ мол. %.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В SiCl_4 , ПОЛУЧЕННОМ ПО РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ SiF_4 с AlCl_3

В.А. Крылов^{1,2}, О.Ю. Чернова¹, Т.Г. Сорочкина¹, О.Ю. Трошин^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им.Г.Г.Девярых Российской академии наук, г.Нижний Новгород,

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им.

Н.И. Лобачевского», г.Нижний Новгород

sorochkina@ihps.nnov.ru

В настоящее время изотопно- и химически чистый кремний и его соединения являются потенциально перспективными для создания новых функциональных устройств и материалов. Исходным соединением для разделения изотопов кремния и получения в конечном итоге изотопно- и химически чистого кремния и его соединений является тетрафторид кремния. При взаимодействии изотопно-обогащенного тетрафторида кремния с хлоридом алюминия может быть получен изотопно-обогащенный тетрахлорид кремния - перспективный материал для волоконной оптики.

По литературным данным продуктами взаимодействия в данной реакции являются следующие вещества: SiF_4 , SiClF_3 , SiCl_2F_2 , SiCl_3F , SiCl_4 . Определение хлорфторсиланов при получении тетрахлорида кремния из тетрафторида кремния, в том числе изотопно-обогащенного, является актуальной задачей, т.к. позволит оптимизировать проведение реакции до образования исключительно SiCl_4 .

Наиболее перспективным методом анализа, позволяющим контролировать содержание этих веществ на уровне 10^{-4} об.%, является метод газовой хроматографии.

Целью настоящей работы являлась разработка методики газохроматографического анализа продуктов взаимодействия тетрафторида кремния с хлоридом алюминия.

Для газохроматографического разделения веществ были исследованы четыре насадочные разделительные колонки: 1 - с адсорбентом полисорб-1 (0.15 - 0.25 мм), длиной 1 м, внутренним диаметром 2 мм, 2 - с углем СКТ длиной 1,4 м, внутренним диаметром 3 мм, 3 - с карбоситами длиной 1,4 м и внутренним диаметром 3 мм, 4 - с хроматоном N-AW-HMDS (0.200-0.250 мм), содержащим 15% полидиметилсилоксана Е-301, длиной 5 м и внутренним диаметром 3 мм. Температура колонок составляла 30-50⁰С, скорость потока газа-носителя He - 25-30 мл/мин. Для регистрации разделенных компонентов смеси был выбран детектор по теплопроводности (катарометр), обладающей достаточной чувствительностью (до 10^{-4} об.%) к определяемым веществам.

Наилучшие результаты были получены с колонкой, заполненной хроматоном N-AW-HMDS (0.200-0.250 мм), содержащим 15% полидиметилсилоксана Е-301.

На основании литературных данных о теплопроводности SiF_4 , SiCl_4 , SiH_4 , SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 рассчитаны значения теплопроводностей для фторхлорсиланов. Построены зависимости значений теплопроводностей SiF_4 , SiF_2Cl_2 , SiFCl_3 и SiCl_4 от количества входящих в их состав атомов хлора. На их основе рассчитаны коэффициенты относительной чувствительности для веществ, недоступных в индивидуальном состоянии.

Содержание отдельных компонентов в продуктах реакции составило: SiF_4 – 94-0,1; SiF_3Cl – 50-0,1; SiF_2Cl_2 – 35-0,1; SiFCl_3 – 19-0,2; SiCl_4 – 98-0,1 мол.%. Расчет концентраций проводили методом нормировки с учетом коэффициентов относительной чувствительности.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ДИСТИЛЛЯЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ C₁-C₄ В ТЕТРАФТОРИДЕ ГЕРМАНИЯ

Крылов В.А.^{1,2}, Сорочкина Т.Г.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им.Г.Г.Девярых Российской академии наук, , г.Нижний Новгород,

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им.

Н.И. Лобачевского», г.Нижний Новгород

sorochkina@ihps.nnov.ru

Тетрафторид германия, в том числе изотопно-обогащенный, используемый в производстве материалов для микроэлектроники и полупроводниковой техники, должен быть высокой степени чистоты.

В тетрафториде германия различного изотопного состава могут присутствовать примеси углеводородов C₁-C₄. Повышение чувствительности их определения возможно применением низкотемпературного дистилляционного концентрирования. Для этого необходима информация о значениях коэффициентов разделения примесей для равновесия пар-жидкость. Метод низкотемпературного дистилляционного концентрирования примесей позволяет существенно повысить коэффициенты разделения. Нами проведена оценка коэффициентов разделения примесей углеводородов C₁-C₄ для равновесия пар-жидкость в системе на основе GeF₄ при комнатной и пониженной температурах.

Разработана методика пробоотбора из двухфазной системы. Для исследования примесного состава жидкой фазы баллон с GeF₄ подсоединяли к системе пробоотбора в положении вентилем вниз. Выдерживали баллон в таком положении в течение 6 часов для установления равновесия между жидкой и паровой фазами. Из баллона напускали жидкую фазу в предварительно вакуумированный капилляр. Далее жидкий GeF₄ перепускали из капилляра в систему напуска хроматографической установки, где жидкость превращалась в пар, и затем осуществляли анализ смеси. Отбор паровой фазы проводили из баллона, расположенного вентилем вверх. Определение углеводородов C₁-C₄ в тетрафториде германия проводили газохроматографическим методом.

Разработана методика концентрирования примесей и исследования равновесия при низкой температуре. В криостат, находящийся в сосуде Дьюара, помещался баллон с исследуемым GeF₄. В криостате устанавливали температуру - 8⁰С, которая поддерживалась постоянной в течении 3 часов. За это время устанавливалось равновесие жидкой и паровой фаз.

Исследовали примесный состав паровой фазы и определяли отношение концентраций примесей при T= -8⁰С и 20⁰С.

Коэффициенты разделения α рассчитывали статическим методом по формуле

$$\alpha = y / x$$

где y и x – концентрация примеси в паре и равновесной с ним жидкости.

Полученные значения α для углеводородов C₁-C₄ при T=20⁰С находятся в интервале 4.1-1.4, при T=-8⁰С - в интервале 16.7-2.4.

Таким образом, снижение температуры с 20⁰С до -8⁰С позволило в 1.7 - 4 раза увеличить коэффициенты разделения и соответственно понизить газохроматографические пределы обнаружения примесей.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ДИХЛОРЭТАНА В GeCl_4

Т.В. Котерева, А.Н. Мусеев, А.В. Губинов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им Г.Г.Девярых РАН,
г.Нижний Новгород, 603950, ГСП-75, ул. Тропинина, 49,
e-mail: kotereva@ihps.nnov.ru

Тетрахлорид германия высокой чистоты применяется в полупроводниковой промышленности, в волоконной оптике, а также во многих других областях науки и техники[1]. Химическая чистота сырья определяет качество получаемых изделий, поэтому контроль примесного состава является важной и актуальной задачей. Лимитируемыми примесями в тетрахлориде германия, используемого для ВОЛС, являются различные водородсодержащие примеси, суммарное содержание которых должно быть не более 10^{-3} – $10^{-4}\%$. Важное место среди них занимают примеси углеводородов, содержание которых для получения волоконных световодов с оптическими потерями $<1\text{дБ/км}$ не должно превышать 10^{-5} – $10^{-6}\text{масс.}\%$ [2].

Кроме определения в тетрахлориде германия органических веществ методом хромато-масс-спектрометрии, который обладает достаточно высокой чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-8}\text{масс.}\%$, широкое распространение получил метод ИК-спектроскопии. Метод является экспрессным, достаточно чувствительным, информативным в отношении идентификации водородсодержащих примесей. Наиболее интенсивные линии поглощения, характерные для колебаний многих молекул алифатических и ароматических углеводородов присутствуют в ИК- спектрах тетрахлорида германия в областях $3100\text{--}2900\text{см}^{-1}$, $1600\text{--}1200\text{см}^{-1}$ и $800\text{--}600\text{см}^{-1}$. Из-за наложения полос идентификация примесей затруднена и возможны только грубые оценки [3]. Несмотря на широкое применение ИК-спектроскопии для контроля качества тетрахлоридов на производстве и в научных лабораториях, публикаций, посвященных разработке стандартных методик количественного определения конкретных примесей углеводородов крайне мало или они практически отсутствуют.

В данной работе сообщается об исследовании спектров пропускания и поглощения в диапазоне длин волн $5000\text{--}500\text{см}^{-1}$ образцов жидкого высокочистого GeCl_4 с содержанием дихлорэтана в диапазоне 10^{-3} – $10^{-4}\%$ мол.. В качестве измерительной ячейки использовалась кювета из нержавеющей стали с окнами из селенида цинка и длиной оптического пути 10см. Представлены калибровочные зависимости и результаты определения коэффициентов экстинкции для наиболее интенсивных полос поглощения примеси дихлорэтана в GeCl_4 .

Достигнутый предел обнаружения для примеси дихлорэтана в образце тетрахлорида германия составил 0,1 ppm.

Литература.

1. Фурман А.А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. 416 С.
2. Нисельсон Л.А., Бейлин Ю.А., Третьякова Ю.А. и др. // Высокие чистые вещества. 1988. № 4.С. 59–66.
3. T.Y. Kometani, D.L.Wood and J.P. Luongo, Infrared spectrometric determination of hydrogen-containing impurities in silicon tetrachloride. Anal.Chem. 1987, **59**, P.1089-1093

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ХЛОРИДАХ УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Петухов А.Н., Воротынцев И.В., Гринвальд И.И., Калагаев И.Ю., Спириин И.А.,
Грушевская А.И., Воротынцев А.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г.
Нижний Новгород, ул. Минина д. 24, fox-off@mail.ru

Водородная связь обычно легко идентифицируются с помощью ИК-спектроскопии для молекул, содержащих фрагменты (NH), (OH) или (FH). Для других типов связей прямые ИК проявления такого типа взаимодействия не были найдены. В настоящей работе мы представили доказательства их существования в CHCl_3 , CHBr_3 , SiHCl_3 , а также в (1:1) смеси ECl_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) при низких и комнатных температурах.

В спектре жидкого CHCl_3 в области валентных колебаний связей СН были идентифицированы две полосы, чувствительные к дейтерированию: полоса 3020 см^{-1} и 2253 см^{-1} , и другая 2402 см^{-1} до 1792 см^{-1} . Отношение частот ($\nu_{\text{H}} / \nu_{\text{D}}$) для обеих групп практически равны - 1,34. В жидком CHBr_3 поведение аналогичных полос 3023 и 2256 см^{-1} аналогична. Для $\text{CHBr}_3\text{-d}_1$ произошло смещение к 2254 и 1695 см^{-1} соответственно. В отличие от валентных полос СН при 3020 и 3023 см^{-1} , которые не зависят от природы галогена, частоты полос при 2402 и 2256 см^{-1} снижаются при росте массы галогена. Этот вывод подтверждается данными для диапазона $2400\text{-}2200 \text{ см}^{-1}$, в котором приводятся водородные связи фрагмента типа ($\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$).

В спектрах твердой пленки SiHCl_3 , измеренного при 30 К, наблюдаются две полосы в области, валентных колебаний SiH (рис. 1, с левой стороны, спектр "a"). При температуре выше 150 К полоса при 2340 см^{-1} исчезает. Полоса 2271 см^{-1} (там же, спектр "b") остается, и совпадает по расположению с полосой в жидком SiHCl_3 (там же, спектр "c"). Такие изменения в спектрах ИК характерны для систем с водородными связями.

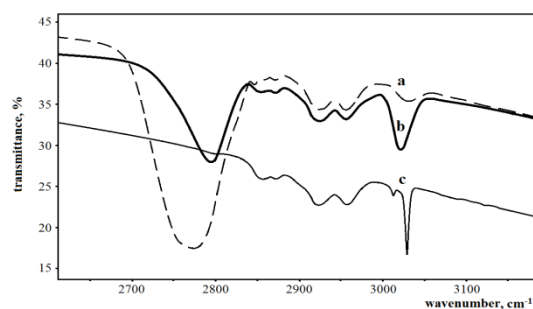
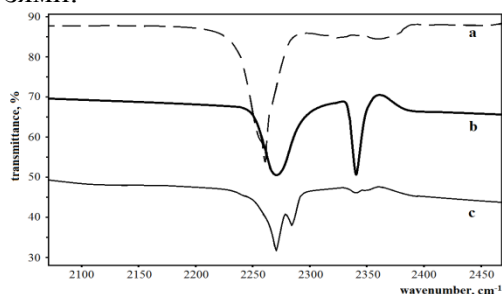


Рисунок 1: ИК-спектры трихлорсилана (слева), смеси (1:1) тетрахлоридов ECl_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) с хлороформом (справа).

В спектрах смесей (1:1) тетрахлоридов ECl_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) CHCl_3 при 30К наблюдается появление новых полос 2795 см^{-1} для SiCl_4 (рис 1 с правой стороны, в спектре «a») и 2772 см^{-1} для GeCl_4 (там же, спектр "b") были зафиксированы. Для смеси (1 : 1) с CHBr_3 наблюдались полосы при 2685 и 2682 см^{-1} . Указанные полосы имеют изотопный (H/D) переход к 2152 и 2131 см^{-1} для $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ и для $\text{CHBr}_3\text{-d}_1$ - 2034 и 2032 см^{-1} . Эти полосы исчезают при 150 К, и в спектрах только валентные полосы СН галоформовых остатков (рис. 1 с правой стороны, спектр "C"). Таким образом, можно сделать вывод, что в интервале температур 30-150 К между ECl_4 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) и галоформами могут существовать водородные связи.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-05494-а и в базовой части Государственного задания Минобрнауки России, проект № 2897.

6. Анализ твёрдых веществ

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКО ОБОГАЩЕННЫХ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

А.М. Потанов, А.Е. Курганова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Н.Новгород, ул. Тропинина, 49.
pot@ihps.nnov.ru

Высокоразвитая техника разделения изотопов в газовых центрифугах в сочетании с совершенствованием технологий глубокой очистки веществ позволяют получать широкий спектр стабильных изотопов с высокой изотопной и химической чистотой. Они находят все большее применение для фундаментальных исследований, в микроэлектронике и метрологии. Для большинства применений стабильные изотопы необходимы в виде твердых веществ или материалов (монокристаллы кремния и германия, стекла на основе изотопов серы, германия, селена), в то время как разделение изотопов и их глубокая очистка проводится в виде летучих соединений.

Высокая стоимость обогащенных продуктов, нахождение исходных и конечных продуктов в различных агрегатных состояниях, необходимость оперативного контроля процессов очистки требуют универсальных, высокоточных, высокочувствительных и производительных методов контроля изотопного состава.

Использование традиционных методик изотопного анализа с ионизацией электронами для летучих веществ и термоионизацией для твердых проб не позволяет реализовать необходимые пределы обнаружения вследствие низкого разрешения специализированных изотопных приборов для газового анализа и отсутствия соединений, подходящих для анализа методом термоионизации. Подготовка проб для изотопного анализа высокообогащенных проб чрезвычайно трудоемка и не позволяет полностью исключить влияние интерференций и загрязнение проб.

Масс-спектрометрия высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой обладает высокой чувствительностью, универсальностью и все чаще используется в изотопном анализе. Но стандартные методики изотопного анализа методом ИСП МС реализуют высокие метрологические характеристики только в режиме низкого разрешения при измерении близких изотопных концентраций. Для аттестации высокообогащенной продукции с диапазоном изотопных концентраций до 6-ти порядков величины необходимы методики, исключаящие большинство полиатомных интерференций и загрязнение проб в процессе подготовки проб к анализу.

В работе рассмотрены преимущества и ограничения метода ИСП МС при изотопном анализе высокообогащенных изотопов кремния, германия, серы, селена. Исследованы интенсивности водородсодержащих ионов в режимах «горячей» и «холодной» плазмы и их влияние на правильность измерения изотопного состава. Установлено, что интенсивность водородсодержащих ионов ${}^1\text{SiH}^+$ и ${}^1\text{GeH}^+$ составляет 0,001 – 0,01% от интенсивности ${}^1\text{Si}^+$ и ${}^1\text{Ge}^+$. Показано, что в режиме высокого разрешения влияние всех полиатомных интерференций может быть практически полностью исключено. Влияние изобарных наложений на линии германия и селена можно устранить, используя высокочистые реактивы и газы. Низкие пределы обнаружения при изотопном анализе серы и селена, реализованы при сочетании двух методов: лазерной масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МАТЕРИАЛАХ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ 3D УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ

Л.А. Кеткова

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, e-mail: ketkova@ihps.nnov.ru

Задачей технологии получения высокочистых материалов для волоконной оптики является поиск источников несобственных оптических потерь материала. Особенно остро эта задача стоит для ряда перспективных материалов волоконной и нелинейной оптики среднего ИК диапазона – теллуритных и халькогенидных стёкол. В спектрах оптических потерь световодов из наиболее чистых образцов этих стёкол имеются области, где отсутствуют полосы селективного примесного поглощения, характерные для гомогенных примесей. В тоже время уровень потерь остаётся довольно высоким, как правило, на порядки превышающим собственные потери материала. Существенный интерес в связи с этим представляет определение вклада гетерофазных включений в оптические потери, что требует информации об их концентрации, размерах и природе (показателе преломления).

Приоритетным методом, ориентированным на исследование примесных и фазовых включений в высокочистых материалах для волоконных применений, является лазерная 3D- ультрамикроскопия (3D ЛУМ). В основе метода лежит регистрация рассеянного отдельными включениями лазерного излучения в направлении, ортогональном зондирующему лучу. Метод имеет низкие пределы обнаружения включений по размерам (~ 10 нм), широкий интервал определяемых концентраций ($1-10^{11}$ см⁻³), допускает сканирование образца на глубины $\sim$ см, пригоден для контроля включений в материалах, прозрачных не только в видимом, но и в ближнем ИК диапазоне спектра.

Целью данной работы является расширение возможностей метода 3D ЛУМ в отношении идентификации природы отдельных регистрируемых включений в высокочистых оптических материалах. Разработаны методики 3D ЛУМ для измерения рассеянного включениями излучения при смене поляризации, длины волны зондирующего излучения и угла сбора рассеянного излучения. Обсуждается возможность определения показателя преломления включений при проведении этих измерений. На примере включений различной природы в халькогенидных стёклах изложена методология получения информации о показателях преломления включений, регистрируемых методом 3D ЛУМ.

Приведены результаты исследования гетерофазных включений в образцах халькогенидного стекла As₂S₃, синтезированных при повышенных температурах в кварцевой аппаратуре. Большая часть регистрируемых методом 3D ЛУМ включений идентифицируется как включения диоксида кремния размером 200-800 нм. Правильность идентификации подтверждают данные электронно-зондового микроанализа нелетучих остатков после вакуумной дистилляции образцов.

ПРЯМОЙ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Е.С. Кошель, В.Б. Барановская, Т.Ю. Губанова

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Москва, Б. Толмачевский пер., дом 5, стр. 1, lizaveta567@yandex.ru

Редкоземельные металлы (РЗМ) имеют стратегическое значение для всех отраслей промышленности. Без РЗМ не обходится современная опто- и радиоэлектроника, приборо- и автомобилестроение, химическая промышленность, металлургия, атомная и альтернативная энергетика. Большинство сфер потребления РЗМ требует использования специфических свойств индивидуальных металлов, в связи с чем растет спрос на разделенные редкоземельные металлы высокой чистоты.

Анализ РЗМ является сложной задачей, особенно в части определения примесных редкоземельных элементов, из-за сходства их физико-химических свойств. Исторически важная роль в аналитическом контроле состава редкоземельных металлов принадлежит атомно-эмиссионному методу с возбуждением спектров в дуге постоянного или переменного тока. Трудность в определении примесей в РЗМ заключается в многолинейчатости их спектров, а также в наличии молекулярных полос в тех областях спектра, где расположены чувствительные линии РЗМ. Возможности прямого спектрального определения редкоземельных примесей в РЗМ ограничивались $3 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \% \text{ мас.}$, для нередкоземельных примесей $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2} \% \text{ мас.}$

Современное развитие дугового атомно-эмиссионного метода связано с совершенствованием спектральной аппаратуры. Широкий спектральный диапазон с высокой разрешающей способностью и светосилой – важнейшие характеристики спектральной аппаратуры для анализа РЗМ.

Данная работа посвящена исследованию аналитических возможностей дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии применительно к анализу высокочистых РЗМ. Работа выполнена на спектрометре высокого разрешения Гранд-Экстра («ВМК Оптоэлектроника», Новосибирск), последняя разработка отечественного производства. Усовершенствованная оптическая система (вогнутая дифракционная решетка 2400 штр./мм) и метод регистрации сигнала в широком диапазоне длин волн (две многокристалльные сборки с 12 и 8 линейками фотодиодов) делают его перспективным для анализа РЗМ.

В работе представлены результаты исследований по разработке методик анализа иттрия, гадолиния и неодима на редкоземельные и нередкоземельные примеси. Определены условия проведения эксперимента, которые приводят к увеличению интенсивности спектральных линий и получению лучшего соотношения сигнал/шум для большинства определяемых примесей в исследуемых матрицах. С помощью современного программного обеспечения построены графики интенсивностей линий за время экспозиции (графики «выгорания»), установлено индивидуальное время экспозиции для определяемых примесей. Учет фракционного поступления элементов в плазму разряда и дополнительная обработка спектров позволили добиться снижения пределов обнаружения и нижней границы определяемых содержаний.

Показана возможность определения примесных редкоземельных элементов прямым методом на уровне $10^{-4} - 10^{-1} \% \text{ мас.}$, нередкоземельных примесей на уровне $10^{-6} - 10^{-1} \% \text{ мас.}$

Работа выполнена при поддержке РФФИ по гранту 14-03-00688А.

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР «СКАЙ-МСА-МП» ДЛЯ АНАЛИЗА ЧИСТОГО НЕОДИМА И САМАРИЯ

*А.Г. Дормидонтов¹, В.А. Кучумов¹, С.С. Шумкин¹, С.В. Соколов², М.С. Александров²,
О.И. Волобуев³, В.О. Ухорская³*

¹ОАО «Спецмагнит», г.Москва, Дмитровское ш.,58 s-magnet@mail.ru

²ЗАО «Спектральная лаборатория», г. Санкт-Петербург, Бульвар Красных Зорь, 5
info@spectr-lab.ru

³ГК «Скайград», МО, г. Юбилейный, ул. Пионерская, д.1/4 post@sky-grad.ru

С целью контроля в ОАО «Спецмагнит» химического состава исходных материалов – металлов Nd и Sm, а также контроля технологического процесса разделения редкоземельных элементов в ООО «Скайград Инновации», проведена модернизация дифракционного спектрометра «МСА VIII» производства ЗАО «Спектральная лаборатория».

Спектрометр «СКАЙ-МСА-МП», собран по оптической схеме Пашена-Рунге на едином чугунном оптическом основании для диапазона 350-450 нм с фокусом 500 мм и решеткой 3600 штр/мм. В качестве детекторов излучения применены 12 линейных пзс TDS 1304 DG фирмы Toshiba и адаптированное ПО «Градуировка 5.1».

В качестве источника возбуждения эмиссионных спектров атомов и ионов применен микроволновый электродный емкостной СМР-разряд (частота – 2450МГц, мощность – 1,5 кВт). Возбуждение элементов в растворах проб РЗЭ происходит в тороидальном СМР-разряде в коаксиальном плазмотроне. Для питания водоохлаждаемого магнетрона 2M282H(LG) фирмы Toshiba применен высоковольтный источник питания. В качестве плазмообразующего газа СМР-разряда применяется азот (расход 6-10 дм³/мин), вводимый тангенциально через завихритель, и аргон, подаваемый аксиально с пробой через отверстие центрального электрода [1].

На спектрометре «СКАЙ-МСА-МП» разработаны и внедрены в производство высокочувствительные методики примесного анализа состава чистых металлов неодима марки НМ-1 и самария марки СмМ-1, а также методики анализа компонентного состава сплавов КС37, КС25ДЦ и НмБ с погрешностью до 2 % для разных элементов. Пределы обнаружения примесей в неодиме и самарии составили 0,005 %, а, в частности Fe, Cu и Ca – 0,002 % м.д.

Для повышения надежности анализа и снижения пределов обнаружения в РЗМ применен метод сложения многих (5-20) аналитических линий.

[1] V.A.Kuchumov, Yu.I. Korovin, V.V.Druzhencov, Spectral characteristics of the capacitively coupled microwave of atmospheric pressure, IV International Workshop, Microwave discharges: Fundamentals and applications, Yanus, p. 229-234, Moscow, 2001

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

Е.Н. Можжевитина¹, Н.В. Сычева¹, А.В. Хомяков¹, В.М. Хныков², И.Х. Аветисов¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047,
Москва А-47, Миусская пл., д. 9; E-mail: aich@rctu.ru

²ООО «Гранник», 127051, Москва, Трубная пл., д. 17, стр. 2

Карбид кремния широко используется при изготовлении различных силовых и СВЧ приборов высокой мощности, на его основе разрабатываются светодиоды, солнечно-слепые ультрафиолетовые детекторы и другие оптические приборы. Такое разнообразное применение SiC получил благодаря широкой запрещенной зоне, высокому значению поля пробоя, высоким радиационной стойкости, теплопроводности и температуре Дебая [1]. Кроме того, карбид кремния используется в ювелирной промышленности, поскольку похож на алмаз [2].

Влияние на свойства карбида кремния могут оказывать политипизм, собственные точечные дефекты, обусловленные отклонением состава фазы SiC от стехиометрического, и примеси. Среди примесей особое место в технологии карбида кремния занимают N, Al и В. Они обладают высокой растворимостью в SiC и приводят к формированию донорных и акцепторных уровней внутри запрещенной зоны [1].

В данном исследовании проводилась разработка методики определения примесей в карбиде кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) с предварительным автоклавным растворением пробы в смеси кислот (HNO₃, HF и H₂SO₄). Был проведен анализ порошкового поликристаллического SiC от различных производителей, используемого в качестве шихты при росте монокристаллов. Определена концентрация примесей в монокристаллических образцах карбида кремния, полученных методом PVT [3].

Литература

1. О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В.С. Киселев, Р.В. Конакова, А.А. Лебедев, В.В. Миленин, О.Б. Охрименко, В.В. Поляков, А.М. Светличный, Д.И. Чередниченко Карбид кремния: Технология, свойства, применение.-Харьков: «ИСМА», 2010. – 532с.
2. Пат. на изобретение 2156330 Российская Федерация Драгоценные камни из карбида кремния / ХАНТЕР Чарльз Эрик (US); ВЕРБАЙСТ Дик (US) от 27.08.1996.
3. P. J.Wellmann, M. Bickermann, D. Hofmann, L.Kadinski, M. Selder, T. L. Straubinger, and A. Winnacker. In situ visualization and analysis of silicon carbide physical vapor transport growth using digital X-ray imaging // J. Cryst. Growth 2000. V.216. P. 263

ИССЛЕДОВАНИЕ И ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ, ФОТОНИКИ И НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Л.Д. Исхакова, Р.П. Ермаков, Ф.О. Милов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научный центр
волоконной оптики РАН
119333, Москва, ул. Вавилова, 38 Ldisk@fo.gpi.ru

Диагностика и исследование свойств различных классов объектов и материалов для волоконной оптики, фотоники, микро- и нанoeлектроники в Аналитическом центре НЦВО РАН основаны на сочетании методов рентгеновской дифракции (дифрактометры D8 DISCOVER, D2 PHASER, программный пакет TOPAS 4.2 для рентгенофазового (РФА) и структурного анализа) и электронной микроскопии, включающей JSM-5910LV, JEM-2100, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, энергодисперсионный микроанализ (ЭДМА), дифракцию электронов.

В процессе **диагностики** в материалах и объектах контролируются ряд необходимых для технологии параметров: геометрические параметры и распределение элементов в волоконных световодах (ВС), качественный и количественный фазовый состав неорганических материалов, анализ областей когерентного рассеяния (ОКР) в наноматериалах, характеристика микроструктуры с высокой локальностью. Измерение геометрических параметров ВС выполняется не только для контроля их качества, но используется в разработке дизайна новых типов микроструктурированных световодов, таких как ВС с большим двулучепреломлением, полых ВС с отрицательной кривизной границы сердцевина-оболочка и др. Анализ распределения элементов в сердцевинах преформ и ВС проводится как для контроля создания нужного профиля показателя преломления, так и для определения составов волоконных световодов с эффективной лазерной генерацией. Для одномодовых ВС с малым диаметром сердцевины распределение элементов определяется при сочетании данных ЭДМА с оригинальной программой обработки изображений в Z- контрасте. Количественный РФА, гистограмма распределения ОКР по размерам и степени микродеформаций в наноструктурированных образцах оксидов и фторидов применяются при отработке технологии получения керамических материалов лазерного качества. Характеристика микроструктуры и пространственного распределения кристаллических фаз имеет особое значение для разработки способов выращивания совершенных монокристаллов и отборе кристаллов для измерения магнитных, электрических и спектроскопических свойств ряда сложных оксидов.

Исследование ВС и материалов для них проводится с целью идентификации в них нанокристаллических включений, зависимости природы включений от состава объектов и технологических условий, а также для определения их влияния на свойства световодов. Так, в активированных висмутом ВС на силикатной основе в зависимости от состава сердцевины могут образовываться нанокристаллические включения металлического Bi, Bi_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , $\text{Bi}_3(\text{GeO}_4)_3$; показано влияние нановключений Bi на фоновые потери. Для стёкол, из которых изготавливаются ВС, предметом исследования являются их устойчивость к кристаллизации и распределение ионов-активаторов между фазами. Например, для сульфидных стёкол с германием определены области стеклообразования в системе $\text{Bi}:\text{GeS}_x$; с привлечением высокотемпературного РФА обнаружен обратимый процесс кристаллизации и растворения Bi в фазе стекла в процессах нагрева и охлаждения. Исследование микроструктуры, химического и фазового состава кристаллов мультиферроиков позволило охарактеризовать особенности микроструктурного фазового расслоения в многокомпонентных оксидных системах.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ Li_2MoO_4 , ZnMoO_4

А.Р. Цыганкова, А.В. Шаверина, Н.С. Медведев, Н.В. Иванникова, А.И. Сапрыкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, ул. Ак. Лаврентьева, 3
alphiya@niic.nsc.ru

В Институте неорганической химии СО РАН ведутся работы по выращиванию оксидных монокристаллов низкоградиентным методом Чохральского. В частности кристаллы молибдатов лития и цинка [1], которые являются лучшими кандидатами для использования в качестве сцинтилляционных криогенных болометров.

Для создания высококачественных, прозрачных, с предельно низким собственным радиоактивным фоном кристаллов необходимо обеспечить аналитический контроль технологического процесса. В настоящее время одним из наиболее распространённых методов многоэлементного анализа является атомно-эмиссионный спектральный с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Для определения основного и примесного состава в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН разработан комплекс инструментальных ИСП-АЭС методик анализа прекурсоров без предварительного концентрирования примесей, промежуточных и конечных продуктов технологического процесса выращивания оксидных монокристаллов.

Методики разработаны с использованием спектрометра высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific). Использован стандартный способ ввода проб через пневматический распылитель и распылительную камеру циклонного типа. Регистрацию сигнала проводили при аксиальном или радиальном обзоре плазмы в зависимости от задачи (определение основного или примесного состава). Пробоподготовка включала переводение твёрдой пробы в раствор, для труднорастворимых проб использовали микроволновую печь MARS-5.

Объектами анализа были все прекурсоры кристаллов: карбонат лития, оксид цинка, оксид молибдена; шихта для выращивания кристаллов (молибдат цинка); и сами монокристаллы (молибдат лития и цинка), а также промежуточные полупродукты технологического процесса. Содержание основных компонентов определяли в монокристаллах молибдата цинка, и в остатках после выращивания целевых кристаллов.

Были разработанные ИСП-АЭС методики позволяющие определять от 20 до 40 аналитов. Наиболее низкие пределы обнаружения примесей достигнуты при анализе карбоната лития и оксида цинка, от 10^{-6} до 10^{-4} % мас. Погрешность единичного определения не превышала 1-3%, внутрилабораторная прецизионность не более 15 %. При определении примесного состава оксида молибдена и молибдатов характерные пределы обнаружения примесей находились в интервале от 10^{-5} до 10^{-3} % мас., что связано со спектральными наложениями и влияниями на фоновый сигнал. Погрешность единичного определения не превышала 3-5%, внутрилабораторная прецизионность не более 20%. Относительное стандартное отклонение ИСП-АЭС определения основных компонентов не превышает 2 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31364 мол_а.

Литература

1. Галашов Е.Н., Гусев В.А., Шлегель В.Н., Васильев Я.В. // Кристаллография. 2009. Т.54. №4. С. 733-735

РАЗРАБОТКА ИСП-АЭС МЕТОДИК АНАЛИЗА КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ИХ ОКСИДОВ

А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Ак. Лаврентьева, д. 3, anastasia.shaverina@yandex.ru

Требования к методикам анализа кремния, германия и их оксидов по набору определяемых примесей и пределам их обнаружения определяются их функциональным назначением.

Для экспрессного обзорного анализа материалов металлургического качества разработаны методики ИСП-АЭС анализа кремния, германия и их оксидов, основанные на последовательном растворении, разбавлении и анализе на приборе iCAP-6500. Изучение влияния основных компонентов на аналитический сигнал позволило выбрать аналитические линии и оптимально-компромиссные для анализа концентрации кремния (50 мг/мл) и германия (30 мг/мл) в растворе. Разработанные методики позволяют определять 29 примесей в кремнии (оксиде кремния) и 42 примеси в германии (оксиде германия) с пределами обнаружения от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

Известно, что для реализации пределов обнаружения примесей, требуемых при анализе кремния и германия высокой чистоты, целесообразно использовать отделение основы пробы в виде летучего соединения. Для кремния и его оксида используют отгонку основы в виде тетрафторида кремния (SiF_4), для германия и его оксида отгоняют матрицу в виде тетрахлорида германия (GeCl_4). Сочетание предварительного концентрирования с ИСП-АЭС позволило разработать комбинированные методики для определения 44 примесей с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-15 %. Разработанные ИСП-АЭС методики анализа кремния, германия и их оксидов превосходят методики ГОСТ 26239.1–84 (кремний полупроводниковый) и ТУ 48-4-545-90 (оксид германия для производства полупроводникового германия и оптического стекловарения) как по числу одновременно определяемых примесей, так и по пределам их обнаружения.

Поскольку технологии глубокой очистки постоянно совершенствуются, возникает необходимость развития методов аналитического контроля и сертификации высокочистых веществ и функциональных материалов. С целью снижения пределов обнаружения элементов-примесей, требуемых для характеристики кремния полупроводникового качества, нами было предложено парофазное разложение и отгонка основы с использованием специального фторопластового вкладыша для автоклавов ХР-1500 plus в микроволновой печи MARS-5. Этот способ концентрирования микропримесей реализуется без контакта проб с раствором кислот, что позволяет снизить уровень контрольного опыта. Комбинированная методика АЭС-ИСП анализа кремния с парофазной отгонкой основы в микроволновой печи позволяет снизить пределы обнаружения по распространенным примесям и определять до 30 аналитов (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, HF, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn, Zr) с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-15 %.

Разработанные методики используются в ИНХ СО РАН для сертификации продукции предприятий-производителей кремния и германия и аналитического сопровождения технологии извлечения и глубокой очистки оксида германия из отходов производства ортогерманата висмута.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31364 мол_а.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКСИДАХ ИТТРИЯ И ЦЕРИЯ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

В.Г. Пименов, И.И. Евдокимов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, E-mail: pim@ihps.nnov.ru

В оксидах редкоземельных металлов (РЗМ), используемых в качестве прекурсоров оптических материалов, необходимо определять примеси Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, Ti и лантанидов на уровне ($10^{-5} - 10^{-4}$) % мас.

Известны лишь достаточно трудоёмкие методики анализа оксидов ряда РЗМ, способные полностью или частично решить такую задачу. Цель настоящей работы – разработка экспрессных методик определения примесей переходных металлов и лантанидов на уровне ($10^{-7} - 10^{-4}$) % мас. в оксиде иттрия и оксиде церия широко распространённым атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Излучение атомов РЗМ, возбуждаемых в ИСП, характеризуется чрезвычайно большим количеством спектральных линий. Это приводит к множественным наложениям линий матричных РЗМ и линий определяемых элементов. Метод АЭС-ИСП позволяют достигать пределов определения широкого круга примесей металлов на уровне ($10^{-5} - 10^{-4}$) % мас., но для получения правильных результатов анализа необходим либо учёт спектральных помех (в т.ч. наложений) [1], либо их снижение. Снизить матричные помехи возможно разделением (концентрированием) определяемых примесей и матрицы. В настоящей работе примеси определяемых металлов концентрировали соосаждением с микроколичествами гидроксидов матричных металлов при действии сильноразбавленного водного раствора аммиака на азотнокислый раствор пробы. Полученный осадок-концентрат примесей отделяли центрифугированием, растворяли в азотной кислоте и анализировали методом АЭС-ИСП. Установлено, что при осаждении всего 1/100 части матричных металлов с полученным осадком практически полностью соосаждаются микропримеси Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, Ti и лантаниды. Исходные растворы, растворы осадков и растворы над ними анализировали методами АЭС-ИСП, атомно-абсорбционным с электротермической атомизацией и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой. Коэффициент концентрирования примесей составил 100 – 200. Это позволило существенно снизить матричные спектральные интерференции и достичь пределов определения примесей Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, Ti и др. на уровне ($10^{-7} - 10^{-4}$) % мас. в оксиде иттрия и ($10^{-5} - 10^{-4}$) % мас. в оксиде церия. Разработанная методика значительно экспресснее методики [1] при определении примесей переходных металлов, что важно при проведении рутинных анализов.

Литература

1. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. Определение примесей в особо чистых нанопорошках оксида иттрия, легированного неодимом, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 170–176.

АНАЛИЗ КАДМИЯ И ЕГО ОКСИДА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Новосибирск, ул. Ак. Лаврентьева, 3
lundovskaya@niic.nsc.ru

Высокочистый кадмий и его оксид используются в качестве прекурсоров для синтеза различных функциональных материалов. В ИНХ СО РАН выращивают сцинтилляционные монокристаллы CdWO_4 (CWO) низкоградиентным методом Чохральского. Кристаллы CWO [1] используются в детекторах для регистрации гамма-излучения, в компьютерной томографии, радиометрии, рентгеновских сканерах и т.д. Для создания монокристаллов высокого качества особое внимание уделяют химическому составу прекурсоров. Поскольку влияние каждой примеси на функциональные свойства кристалла неизвестно, приоритетными методами анализа считаются многоэлементные методы. Одним из таких методов является атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Этот метод обладает важными достоинствами: возможность одновременного определения большого числа элементов, высокая чувствительность, прецизионность, широкий динамический диапазон и др.

Целью работы является выбор степени разбавления и оптимизация условий ИСП-АЭС анализа кадмия и его оксида, оценка метрологических характеристик разработанной методики. В работе использовали спектрометр высокого разрешения Thermo Scientific iCAP-6500 с распылительной камерой циклонного типа, работающий в диапазоне длин волн 156–847 нм, регистрацию сигнала проводили в аксиальном режиме. Образцы подавали в ИСП плазму в виде растворов распылителем типа SeaSpray.

В результате проведенных экспериментов были выбраны аналитические линии, не подверженные спектральным наложениям основы; установлена оптимальная концентрация матричного компонента (20 мг/мл), при которой достигается максимальное значение отношения интенсивности аналитического сигнала к шуму фона; выполнена проверка правильности результатов анализа методом «введено-найдено». Для построения градуировочных зависимостей использовали образцы сравнения, содержащие добавки многоэлементных стандартных растворов фирмы «Скат» и внутреннего стандарта. Разработанные ИСП-АЭС методика анализа кадмия и его оксида позволяет определять 39 аналитов с пределами обнаружения (ПО) $n \cdot 10^{-7}$ % мас. – Ba, Be, Mg, Sr, Ti; $n \cdot 10^{-6}$ мас. – Al, B, Ca, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Re, V, W, Zn, Zr; $n \cdot 10^{-5}$ мас. – Ag, As, Bi, Fe, Ga, Hf, In, K, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Si, Sn, Ta, Te. Пределы обнаружения были оценены по 3s-критерию, S_r не превышает 0,2. Действующая методика ГОСТ 23116.1-78 «Кадмий высокой чистоты. Методы спектрографического определения алюминия, висмута, железа, индия, кобальта, меди, марганца, мышьяка, никеля, олова, свинца, сурьмы и серебра» обеспечивает определение только 12 аналитов, ПО сопоставимы с предлагаемой нами методикой ($1 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ % мас.).

Разработанная методика превосходит действующую методику ГОСТ по числу определяемых элементов, при этом менее трудоёмка и более экспрессна.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31364 мол_а.

Литература

1. О.В. Ржевская и др. // Оптика и спектроскопия. 2008. Т.104, № 3. С. 415-422.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В СЕРДЦЕВИНЕ КВАРЦЕВЫХ ЗАГОТОВОК И ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ МЕТОДАМИ АЭС-ИСП И ААС-ЭТА

В.Г. Пименов^{1,2}, Т.И. Сторожева², В.Ф. Хопин²

¹ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
603950, Россия, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23

²ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН
603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, E-mail: storozeva@ihps.nnov.ru.

Волоконные световоды, легированные висмутом, перспективны в качестве усилителей в широкополосных системах волоконной связи и активной среды для волоконных лазеров. Кварцевая заготовка световода представляет собой цилиндр диаметром 8–10 мм с сердцевинной диаметром 1–2 мм. Вытяжкой заготовки получают волоконный световод диаметром ~0,1 мм с диаметром сердцевины 0,01–0,02 мм. Для практических целей исследуют различные составы сердцевины: $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$; $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$; $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. Диапазон легирования висмутом – от 10^{-3} до 1 мас. %.

Определение висмута проводили по линии (223,061 нм) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) на спектрометре ААС-3 (Carl Zeiss Jena, ГДР) с дейтериевой коррекцией неселективного поглощения и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corp., Великобритания).

В виду сложного и переменного матричного состава сердцевины приготовить адекватные образцы сравнения достаточно трудно. Для снижения влияния макросостава сердцевины на аналитический сигнал отделяли основной компонент (SiO_2) и (или) разбавляли раствор пробы. Основные стадии подготовки проб включали растворение аналитических навесок (часть заготовки световода массой 0,5 г или световода 0,1 – 3 мг) во фтористоводородной кислоте, удаление основного компонента в виде летучего SiF_4 при выпаривании раствора и (или) разбавление полученного концентрата бидистиллированной водой.

Предел определения висмута, рассчитанный по 6s-критерию, в сердцевине кварцевой заготовки и в сердцевине кварцевого световода методом ААС-ЭТА составил $3 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ мас. % соответственно.

При определении висмута методом АЭС-ИСП на аналитическую линию висмута (223,061 нм) накладывается линия кремния. Использовали два способа устранения матричного влияния. Первый способ включал установление зависимости «кажущейся» концентрации висмута от содержания кремния в растворе пробы и введение поправки в расчеты концентрации висмута. Во втором способе использовали отгонку кремния в виде SiF_4 при выпаривании раствора пробы в присутствии серной кислоты (0,1 мл). В результате удалось снизить концентрацию кремния в растворе пробы до $n \cdot 10^{-4}$ мас. %, при которой кремний не оказывал существенного влияния на аналитический сигнал висмута. Пределы определения висмута, рассчитанные по 6-s критерию, в сердцевине кварцевой заготовки и в сердцевине кварцевого световода ($V_{\text{р-ра пробы}} = 1$ мл) методом АЭС-ИСП составили 10^{-3} и 0,5 мас.% соответственно.

Результаты определения висмута методами АЭС-ИСП и ААС-ЭТА хорошо согласуются в пределах погрешности. Сходимость результатов определения характеризуется относительным стандартным отклонением не превышающим 0,1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Т.В. Котерева, В.А. Гавва

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ им Г.Г.Девярых РАН,
г.Нижний Новгород, 603950, ГСП-75, ул. Тропинина, 49,
e-mail: kotereva@ihps.nnov.ru

Химическая чистота поликристаллического кремния определяет основные свойства и дальнейшую перспективу его практического использования, как материала для солнечной энергетики, микро и наноэлектроники, объекта фундаментальных исследований. [1]. Наиболее важными примесями являются углерод, кислород и элементы III и V групп Периодической системы. Известны стандартные ИК-спектроскопические методики определения примесей в монокристаллическом кремнии. Однако, в ряде случаев для контроля и совершенствования технологического процесса получения кремния требуется создание методик определения примесей непосредственно в поликристаллах кремния. Определение примесей в поликристаллическом кремнии методом ИК-спектроскопии затруднено т.к. примеси концентрируются на границах зерен и находятся в оптически неактивной форме. Повысить однородность распределения примесей может высокотемпературная термическая обработка поликристалла. Термообработка позволяет перевести в оптически активную форму примесь углерода [2]. Для определения содержания элементов III и V групп Периодической системы более информативен анализ контрольного монокристалла кремния, выращенного из пробы поликристалла.

В работе представлены результаты определения примесного состава образцов поликристаллического кремния, полученного по реакции гетерогенного разложения моносилана природного изотопного состава и обогащенного изотопом ^{28}Si (99,99%). Проведен ИК-спектроскопический анализ контрольных монокристаллов, выращенных из поликристаллических образцов методом бестигельной зонной плавки одним проходом расплавленной зоны. Определено содержание примеси углерода в поликристаллах после высокотемпературного отжига.

На стадии выращивания контрольного монокристалла особое внимание уделялось минимизации возможности поступления примесей из материала аппаратуры в кремний.. ИК- спектроскопическое определение углерода и электроактивных примесей проводилось при комнатной и гелиевой температурах в образцах из разных частей по длине монокристаллического слитка высокочистого кремния вырезанных виде плоско-параллельных пластин.

Концентрацию примесей в поликристалле вычисляли, используя результаты определения их содержания в контрольных образцах монокристаллов, данные о значении коэффициентов распределения примесей в системе жидкость-твердое тело, координате образца по длине слитка и уравнение Пфанна [3]. Содержание примесей III и V групп и углерода в образцах поликристаллического кремния составляло $10^{-9} - 10^{-6} \%$.

Литература

1. Э.С.Фалькевич и др. Технология полупроводникового кремния. М. Металлургия, 1992, 408с.
2. L.L. Hwang, J.Bucci and J.R. McCormick. Measurement of Carbon Concentration in Polycrystalline Silicon Using FTIR. Journal of Electrochemical Society, 1991, V.138, N2, pp. 576-581
3. В. Пфанн. Зонная плавка. Пер. с англ. под ред. В.Н. Вигдоровича. Изд. «Мир» М. 1970, 336с.

ФАЗОВЫЙ ФУРЬЕ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОВКЛЮЧЕНИЙ Si и Ge В ДИЭЛЕКТРИКЕ ПО ИЗОБРАЖЕНИЯМ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Д.А.Грачев, А.В.Ершов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/3, grachov@phys.unn.ru

Исследования наноразмерных объектов в течение последнего десятилетия испытали значительный прогресс. Появилась возможность прямого изучения строения и структурных особенностей современных композитных материалов в целом, так и отдельных частиц в частности. Несмотря на широкие возможности электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ) по визуализации нанообъектов [1], иногда снимки срезов структур затруднительны для анализа и интерпретации. С одной стороны это вызвано наличием шумового сигнала от аморфной фазы, а с другой существует проблема фазовой селекции в составе композита. Данная проблема решается использованием дополнительного оборудования анализа для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии или спектроскопии характеристических потерь электронов. Так же существуют подходы, базирующие на цифровой обработке микроскопических снимков. В работе мы попытались применить один из таких методов, основанного на Фурье преобразовании, для структур Ge/SiO_2 и $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$, содержащих нанокристаллы германия и кремния.

Тестовые образцы, изображения которых были получены на электронном микроскопе JEM-2100F (JEOL), были получены высокотемпературным отжигом 800 и 1100 °C многослойных нанопериодических систем Ge/SiO_2 и $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ в течение 1 часа соответственно, как это более подробно описано в [2, 3].

Для анализа изображений срезов структур в работе применена процедура Фурье фильтрации. Микроскопическое изображение в обратном пространстве, будучи похожим на дифрактограмму от поликристалла или текстуры, представляет собой множество рефлексов на фоне широкого аморфного гало. Путем выбора по определенному правилу некоторых рефлексов возможно выделение на изображении областей, соответствующих определенным кристаллическим фазам, а так же получить карту их взаимной пространственной ориентации. Сложным моментом анализа является процедура шумовой фильтрации [4] и повышения контраста для слабозаметных на ВРПЭМ снимке кристаллических нановключений. В докладе мы предлагаем усовершенствованные процедуры фильтрации подобных изображений.

В результате анализа тестовых образцов получено, что в процессе высокотемпературного отжига в МНС $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_2$ образуются два типа произвольно ориентированных нанокристаллов: чисто кремниевых и состоящих из кремний-циркониевого соединения. В то время как для Ge/SiO_2 видны лишь нанокристаллы Ge. В докладе так же обсуждаются артефакты и проблемы использования метода Фурье анализа.

Литература

- 1 D.B. Williams, C.B. Carter (2009) Transmission Electron Microscopy (New York: Springer).
- 2 Д.А. Грачев и др. // Вестник ННГУ им. Лобачевского (2014) **1(2)**, 59-63.
- 3 А.В. Ершов и др. // ФТП (2014) **48(1)**, 44-48.
- 4 R. Kilaas // J. Microscopy (1998) **190**, 45-51.

АЭС-ИСП АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЫШЬЯКА, СЕРЫ И СЕЛЕНА – ПРЕКУРСОРОВ ОПТИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Г. Пименов, Д.А. Фадеева, И.И. Евдокимов, Р.В. Лебедева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, E-mail: pim@ihps.nnov.ru

Основными областями применения высокочистых мышьяка, серы и селена являются инфракрасная оптика (волоконные световоды на основе халькогенидов As) и полупроводниковая техника (соединения типа $A^{III}B^V$), где к химической чистоте перечисленных элементов предъявляются жёсткие требования. Содержание широкого круга элементов-примесей, таких как металлы, Si, S, Se, Te и др., не должно превышать 10^{-7} – 10^{-5} % мас.

Для многоэлементного анализа высокочистых мышьяка, серы и селена в основном используется дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия с предварительным концентрированием примесей, позволяющая определять примеси до уровня 10^{-8} – 10^{-4} % мас. При этом сокращается число определяемых примесей (например, P, S, Sb, Se, Te теряются при концентрировании отгонкой матрицы), повышаются трудоёмкость и длительность анализа. Искровая масс-спектрометрия и нейтронно-активационный анализ, применявшиеся ранее, в настоящее время труднодоступны.

Таким образом, в настоящее время практически нет экспрессных многоэлементных методик анализа мышьяка, серы и селена, позволяющих определять широкий круг примесей на уровне 10^{-7} – 10^{-5} % мас. (в соответствии с современными требованиями), включая близкие по летучести к матрицам элементы: P, S, Sb, Se и Te.

В настоящей работе оценены возможности анализа высокочистых мышьяка, серы и селена доступным и широко распространённым методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Перед анализом пробы переводили в раствор действием азотной кислоты: мышьяк и селен – в открытой системе (в виалах), серу – в герметичном реакторе при повышенных температуре и давлении. Исследованы матричные помехи при распылении в индуктивно связанную плазму растворов с концентрацией матричных элементов до 150 мг/мл. Установлено, что относительно слабые матричные помехи позволяют использовать для анализа растворы проб с концентрацией матричных элементов до 100 мг/мл с целью достижения низких пределов определения примесей, что не вызывает технических трудностей. Проведение пробоподготовки в химически-стойкой посуде из PFA (PerFluoroAlkoxy polymer) и использование доочищенных реактивов (вода, азотная кислота) позволило снизить влияние загрязнений на пределы определения большинства примесей.

На основе проведённых исследований разработаны методики определения 38-ми элементов-примесей в высокочистых мышьяке, сере и селене, включая наиболее распространённые металлы (Al, Ca, Cu, Mg, Fe) и Si, и обычно теряемые при концентрировании отгонкой матрицы элементы (B, P, S, Sb, Se, Te). Пределы определения примесей составили $\sim 10^{-7}$ – 10^{-5} % мас. Круг определяемых примесей при необходимости может быть расширен, исходя из возможностей определения конкретных элементов методом АЭС-ИСП с учётом предложенных методик пробоподготовки и наличия соответствующих стандартных растворов солей определяемых элементов.

ОПТИКО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ГЕЛЕЙ, ВОДНЫХ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСТВОРОВ

В.А. Лыков, М.А. Фаддеев

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

Vladimir.lyko@gmail.com

Объектами исследования являлись кристаллические образцы, выращенные из водных растворов, из раствора в расплаве и в геле. Цель исследования заключалась в измерении относительного количества примесей, встроенных в кристаллическую структуру.

Количественный элементный анализ проводился оптико-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой Varian 720-ES. Исходные образцы растворялись: в деионизированной воде ($\text{KH}_2\text{PO}_4\text{:Mn}$, $\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaClO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$); в соляной кислоте ($\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_{2x}\text{GeO}_4\text{:Cr}$); в соленой воде ($\text{Ca}_x\text{Sn}_{1-x}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$); в смеси плавиковой кислоты, перекиси водорода и серной кислоты ($\text{KTiOPO}_4\text{:Hf}$, $\text{KTiOPO}_4\text{:Zr}$).

Для понижения порога обнаружения примеси с сохранением достаточной точности для каждой серии кристаллов проводилась оптимизация условий эксперимента. Важным этапом при пробоподготовке являлась оценка оптимальной степени разбавления подготовленных растворов на основе предварительных экспериментов. Так как предел обнаружения химического элемента может быть определен для каждой аналитической линии, был проведен отбор спектральных аналитических линий примесных элементов, позволяющих понизить порог их обнаружения. Оптимизация проводилась с учетом эмиссионного спектра всех химических элементов, входящих в состав исследуемого кристаллического образца.

В табл.1 указаны пределы обнаружения ряда примесных химических элементов, рассчитанные по результатам проведенных опытов.

Таблица 1. Рассчитанные пределы обнаружения для различных химических элементов

Химический элемент	Анализируемый образец	Растворитель	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/л
B	$\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_{2x}\text{GeO}_4\text{:Cr}$	HCl	208.956	11.3
Ca	$\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_{2x}\text{GeO}_4\text{:Cr}$	HCl	422.673	0.8
Co	$\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	228.615	8.1
Cr	$\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_{2x}\text{GeO}_4\text{:Cr}$	HCl	267.716	17.1
Ge	$\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_{2x}\text{GeO}_4\text{:Cr}$	HCl	265.117	15.6
Hf	$\text{KTiOPO}_4\text{:Hf}$	H_2O_2 , HF, H_2SO_4	277.336	23.9
K	$\text{KTiOPO}_4\text{:Hf}$	H_2O	766.472	11.6
Li	$\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_{2x}\text{GeO}_4\text{:Cr}$	HCl	670.783	6.9
Mn	$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{:Mn}$	H_2O	260.568	0.9
Mo	$\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_{2x}\text{GeO}_4\text{:Cr}$	HCl	204.598	7.6
Na	$\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_{2x}\text{GeO}_4\text{:Cr}$	HCl	588.995	41.5
Ni	$\text{K}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-x)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O	230.299	3.2
P	$\text{KTiOPO}_4\text{:Hf}$	H_2O	213.618	56.6
S	$\text{NaClO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$	H_2O	181.972	40.3
Sn	$\text{Ca}_x\text{Sn}_{1-x}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	H_2O , NaCl	283.998	3.6
Ti	$\text{KTiOPO}_4\text{:Hf}$	H_2O_2 , HF, H_2SO_4	377.572	7.6
Zr	$\text{KTiOPO}_4\text{:Zr}$	H_2O_2 , HF, H_2SO_4	349.619	1.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ОСОБО ЧИСТОЙ СЕРЕ

В.А. Крылов^{1,2}, О.Ю. Чернова¹, А.Ю. Созин¹, М.Ф. Чурбанов¹.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический
факультет, 603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23
e-mail: k658995@mail.ru

Сера является одним из компонентов ряда материалов, например, халькогенидных стекол для волоконной оптики, обладающих высокой прозрачностью в среднем ИК-диапазоне. Для изготовления этих материалов необходима сера высокой чистоты. На оптические свойства серосодержащих материалов заметное влияние оказывают примеси углеродсодержащих веществ на уровне 10^{-5} - 10^{-6} мас. %. Поэтому определение примесей органических веществ в элементарной сере является актуальным.

В работе исследован примесный состав высокочистой серы методом хромато-масс-спектрометрии с использованием вакуумной экстракции при температуре 120 °С. Установлено присутствие примесей C_6H_6 , CS_2 , COS и H_2S . Пределы обнаружения этих веществ составляют 10^{-6} – 10^{-7} мас. %. Для определения близких по свойствам к сере бензотиофенов разработана методика газохроматографического анализа с предварительным удалением основного компонента – серы. Для удаления серы использовали реакцию ее взаимодействия с водным раствором сульфида натрия с образованием полисульфидов натрия. Концентрирование примесей из водного раствора проводилось методом микроэкстракции. В качестве экстрагента использовали бензол (объем 50 мкл). Соотношение водной и органической фаз составляло 200:1. Степень извлечения исследованных примесей была 16-80 %. Установлено присутствие 2,5-диметилтиофена, 2-пропилтиофена, триметилтиофена, бензотиофена, дибензотиофена и 2,4-диметилдибензотиофена. Пределы обнаружения примесей бензотиофенов составили $2 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-5}$ %.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ ПЕНТОКСИДЕ НИОБИЯ

Еськина В.В.^{1,2}, Дальнова О.А.^{1,2}, Барановская В.Б.^{1,2}, Карпов Ю.А.^{1,2}

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Ленинский проспект, д.4, vasilina92@mail.ru

²АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт «Гиредмет», г. Москва, Б. Толмачевский пер., д.5, стр.1

Пентоксид ниобия – это материал, широко используемый в производстве специальных сплавов в отрасли авиакосмической промышленности, а также в производстве сверхпроводников, оптико-акустической технике и микроэлектронике. В связи с развитием новых технологий требования к уровню содержания примесей снизились до 10^{-5} – 10^{-7} %. Для анализа материалов на основе ниобия и определения в них примесей на заданном уровне применяются радиохимические, масс-спектрометрические, атомно-спектрометрические методы анализа.

Определение микросодержаний элементов атомно-абсорбционным методом является одним из самых распространенных аналитических подходов. Однако на протяжении многих лет область применения метода была ограничена одноэлементным последовательным определением аналитов. Внедрение в аналитическую практику прогрессивного атомно-абсорбционного метода с источником сплошного спектра позволило усовершенствовать определение низких содержаний.

Совершенствование метода и новые возможности, такие как высокое разрешение, высокая чувствительность, широкий динамический диапазон, источник сплошного спектра позволило снизить пределы определения по сравнению с классическим атомно-абсорбционным методом анализа. Отличительными особенностями современной модификации метода являются подходы к получению и обработке спектральной информации: вариативность и управляемость температурно- временной программы атомизации постадийно, набор длин волн для расширения динамического диапазона, выявление типа спектральной помехи и ее учет/устранение с использованием трехмерной регистрации сигнала и ряд других.

Данная работа посвящена исследованию аналитических особенностей применения метода атомно-абсорбционной спектromетрии с электротермической атомизацией и непрерывным источником спектра для определения Fe, Co, Mn, Cu, Ni и Cr в твердых прекурсорах на основе чистого пентоксида ниобия. Показаны условия проведения анализа высокочистого пентоксида ниобия, рассчитаны метрологические показатели. Проверку правильности проводили сопоставлением полученных результатов с данными метода икровой масс-спектрометрии и методом добавок.

Разработанная на основе полученных данных методика атомно-абсорбционного определения примесей в высокочистом пентоксиде ниобия с использованием электротермической атомно-абсорбционной спектromетрии высокого разрешения со сплошным источником света успешно внедрена.

Работа выполнена при софинансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 г.г. (№ К1-2014-026) и РФФИ по проекту №14-03-00688.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП МАКРОСОСТАВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ МЫШЬЯК – СЕЛЕН

В.Г. Пименов, Д.А. Фадеева, И.И. Евдокимов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, E-mail: pim@ihps.nnov.ru

Халькогенидные стёкла системы As – Se являются перспективными материалами для ИК-оптики. Они обладают высокой прозрачностью и нелинейностью оптических свойств. Характеристики стёкол сильно зависят от содержания матричных компонентов. В настоящее время основными методами определения макросостава халькогенидных стёкол являются рентгеноспектральный и рентгенофлуоресцентный. Эти методы анализа обладают хорошими метрологическими характеристиками, но требуют наборы образцов сравнения для каждой конкретной системы стёкол (не выпускаются), как можно более сходные с анализируемыми пробами. Приготовление наборов таких образцов сравнения является трудоёмкой задачей. Поэтому актуальной остается разработка новых методик определения макросостава халькогенидных стёкол, которые лишены этих недостатков.

Исходя из литературных данных, для определения матричных компонентов в халькогенидных стёклах перспективен метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Это объясняется следующим: 1) широкий динамический диапазон градуировочных зависимостей, составляющий 5 – 6 порядков; 2) возможность анализа малых аналитических навесок проб $\sim (1 - 100 \text{ мг})$, что важно для дорогостоящих стёкол со смещенным изотопным составом; 3) возможность использования образцов сравнения в виде растворов, которые намного легче приготовить, чем твердые образцы сравнения; 4) доступность и широкая распространенность оборудования; 5) высокая сходимость результатов анализа ($S_r = 0.001 - 0.005$).

Цель работы – разработка методики определения макросостава стёкол системы As – Se методом АЭС-ИСП с низкой погрешностью. Выбран оптимальный способ растворения проб. На основе зависимости аналитического сигнала и его относительного стандартного отклонения от концентрации мышьяка и селена в растворе выбран рабочий диапазон (50 – 150) мкг/мл, в котором градуировочные функции линейны, а относительное стандартное отклонение аналитического сигнала минимально ($S_r \approx 0.003$). Определение вели по наиболее интенсивным линиям, что позволило анализировать сильно разбавленные растворы для исключения взаимного влияния (спектрального и неспектрального) матричных элементов. Градуировочные растворы готовили на основе очищенных мышьяка и селена, навески которых взвешивали с высокой точностью. Градуировочные графики строили с использованием следующих градуировочных функций:

$$1) I_{As} = f(C_{As}), I_{Se} = f(C_{Se});$$

$$2) (I_{As}/I_{Se}) = f(C_{As}/C_{Se}).$$

В представленных выражениях I – аналитический сигнал, C – концентрация.

Второй способ позволяет снизить относительную суммарную погрешность результатов анализа до уровня 0.002. Правильность результатов анализа подтверждали сопоставлением результатов анализа модельных смесей мышьяка и селена с аттестованными значениями.

Материалы на основе высокочистых веществ

7. Металлические материалы

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРА-НИЗКОФОНОВОГО ТИТАНА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ НИЗКОФОНОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ

И.Х. Аветисов¹, Е.Н. Можевитина¹, А.С. Чепурнов², А.В. Чуб³, В.Г. Глебовский⁴

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047, Москва А-47, Миусская пл., д. 9; E-mail: aich@rctu.ru

²Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ, 119234, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2

³ОАО «Соликамский Магниевый Завод», 618541 Пермский край, г. Соликамск, ул. Правды, д.9

⁴Институт физики твердого тела РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипяна д.2

Низкофоновые жидкостные сцинтилляционные детекторы большого объема являются одним из основных инструментов исследований в физике частиц для поиска ответов на такие фундаментальные вопросы, как барионная асимметрия материи, природа «Темной материи», стабильность протона, свойства нейтрино и нейтринных осцилляций [1]. Однако для создания подобных детекторов нужны значительные объемы сверхчистых конструкционных материалов с уровнем радиоактивности менее 1 мБк/кг, что соответствует концентрациям излучающих элементов менее 0.1 ppb для ^{238}U , менее 0.25 ppb для ^{232}Th , менее 0.4 ppb для ^{40}K . Из таких материалов должны быть изготовлены детали детекторов, в том числе детали большого размера с сохранением исходной радиохимической чистоты.

С точки зрения загрязнений одноэлементные конструкционные материалы, в частности титан, являются наиболее перспективными для достижения заданной цели, который по физико-механическим свойствам во многом не уступает, а даже превосходит нержавеющую сталь.

Совместно с Соликамским Магниевым Заводом была проведено исследование возможности получения сверхчистого титана в стандартном технологическом цикле по процессу Кролла [2]. Во время технологического цикла осуществляли отборы проб тетрахлорида титана, рафинированного магния, и хлорида магния. От полученной в магнийтермическом процессе крицы титановой губки были отобраны свыше 40 проб, распределенных по объему крицы. Пробы были проанализированы на содержание примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

По итогам проведенной работы было установлено, что возможно получение значительных объемов низкофонового титана с содержанием ^{238}U и ^{232}Th менее 0.01 ppb из сверхчистых исходных продуктов с использованием стандартных промышленных металлургических технологических процессов.

Литература

1. <http://appec.org/infrastructures.html>.
2. Pat. US2205854 A USA Method for manufacturing titanium and alloys thereof / Kroll Wilhelm Jul 10, 1937

РОЛЬ ЧИСТОТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ФОРМИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Г.С. Бурханов¹, Н.Б. Кольчугина¹, Г. Друлис²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия, natalik@imet.ac.ru

²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okolna 2, 50-422 Wroclaw, Poland, e-mail: H.Drulis@int.pan.wroc.pl

Показаны возможности дистилляционных методов очистки для повышения чистоты РЗМ - эрбия и тулия. Магнетизм, магнитные переходы и широкий спектр магнитных структур являются особенностью редкоземельных металлов, и в частности эрбия, и могут быть объяснены и интерпретированы, в том числе, на основании данных по измерению теплоемкости. В тоже время, теплоемкость является свойством металлов, которое существенно зависит от их чистоты. Использование металла невысокой чистоты позволяет наблюдать аномалии, несвязанные с основным материалом, а также не позволяет выявлять эффекты, характерные для данного материала. Как известно, можно выделить две группы примесей, оказывающих влияние на низкотемпературную теплоемкость РЗМ: газообразующие примеси (О, Н, N, С) и примеси магнитных металлов (Fe, Cr, Mn, РЗМ). Примеси кислорода и водорода способны давать эффекты упорядочения и таким образом маскировать вклады при низких температурах.

Показано влияние чистоты на теплоемкость эрбия, измеренную в области магнитных превращений дистиллированного металла и металла, очищенного методом электропереноса [1]. Температурная зависимость теплоемкости дистиллированного эрбия демонстрирует 4 аномалии: при 18.7(T_C), 25.8, 52.5 и 85.5 К (T_N). Острый максимум, соответствующий температуре Кюри, наблюдается при температуре - 18.7 ± 0.1 К. Температура 52 К отвечает спин-переориентационному переходу, а аномалия при ~25.8 К - переходу между соизмеримой и несоизмеримой антиферромагнитными фазами. Для образца эрбия, очищенного методом электропереноса (Эймская лаборатория, США) [1], показаны аномалии при 22.6, 25.1, 27.5, 42, 48.9 и 51.4 К.

Для интервала температур 5-16 К теплоемкости эрбия, очищенного дистилляцией и электропереносом, демонстрируют хорошее совпадение. Отличие в температурных зависимостях теплоемкости, наблюдается для температурного интервала 16-22 К. Известно, что чем выше чистота материала, тем ниже температура магнитного превращения. Температуры фазового перехода ферромагнетик-антиферромагнетик, определенные для двух образцов, совпадают. Характерной особенностью температурной зависимости теплоемкости чистого металла является высота пика, соответствующего превращению. Необычно высокий пик наблюдается для эрбия, очищенного методом электропереноса. Различие в числе обнаруженных точек переходов соизмеримости-несоизмеримости связано с различной чистотой образцов исследуемого металла. Существенное расхождение зависимостей выше 33 К, что по нашему мнению связано с различными магнитными вкладами в теплоемкость для нашего образца с более высоким содержанием магнитных РЗМ.

Измерены теплоемкости дистиллированного тулия и гидрированного тулия $Tm_{0.21}$. Особенности температурных зависимостей этих образцов обсуждаются с точки зрения присутствия и упорядочения примесного водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН, программа №5.

1. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., D. Fort, "Zero-Field and Magnetic-Field Low-Temperature Heat Capacity of Solid-State Electrotransport-Purified Erbium", Phys. Rev. B, 1993, vol. 47, no. 9, pp. 5063-5070.

НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВАХ ТИПА ЮНДКТ5АА

И.В. Беляев, В.Е. Баженов, А.В. Моисеев, А.В. Куреев

ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых», г. Владимир, ул. Горького, 87, fnmrt-vlsu@mail.ru

Неметаллические включения снижают магнитные и эксплуатационные свойства монокристаллических магнитов из сплавов типа ЮНДКТ. В настоящей работе исследовали неметаллические включения, присутствующие в известном (традиционном) промышленном сплаве ЮНДКТ5АА, а также новом перспективном сплаве на ЮНДКТ5АА с дополнительным содержанием гафния в количестве до 1% мас. Особое внимание обращали на присутствие в сплаве неметаллических включений, способных образовывать в данном сплаве активные центры кристаллизации. К этим включениям относятся нитриды и карбиды титана и гафния.

Было установлено, что в обоих сплавах нитриды титана и гафния отсутствуют. Это подтверждается возможностью изготовления из этих сплавов монокристаллов высокого совершенства не содержащих в своей структуре «паразитных» кристаллов. Наличие «паразитных» кристаллов искажает структуру монокристалла и не позволяет изготовить из них постоянные магниты с максимально высоким уровнем магнитных свойств, с однородным распределением магнитного поля над полюсами постоянного магнита.

Основным видом неметаллических включений являются сульфиды титана и гафния. Эти сульфиды встречаются как в форме дендритов крупных размеров, расположенных преимущественно в верхней и в пристеночной частях монокристаллического слитка, так и в форме вытянутых крупных и мелких включений, произвольно расположенных в микроструктуре сплава и в макроструктуре слитка.

В микроструктуре сплава с гафнием также были обнаружены включения, обогащенные углеродом и гафнием, в состав которых также входил титан. Эти включения могут быть отнесены к карбидам гафния и титана.

Оксидных включений в монокристаллических слитках исследуемых сплавов обнаружено не было. Это говорит о правильности выбора шихтовых компонентов, применяемых для выплавки сплава и о совершенстве технологии выплавки и разливки сплавов, используемых для выращивания монокристаллических заготовок постоянных магнитов.

ОЧИСТКА РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОЙ ПРОТИВОТОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

Е.Н. Любезнова, В.Г. Небогин, А.М. Чумак

Федеральное государственное унитарное предприятие

«Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «Луч»
Россия, 142100, Московская обл., г. Подольск, ул. Железнодорожная, 24, npo@sialuch.ru

К настоящему времени в мире разработан и применяется широкий спектр технологий очистки металлических материалов – химических, электрохимических, гидрометаллургических, пирометаллургических. Их выбор и применение определяется такими факторами, как физико-химические свойства материала, экономическая и экологическая целесообразность. Для атомной отрасли при переработке урансодержащих, бериллийсодержащих и других материалов особую значимость имеет максимально полное и комплексное использование сырья, снижение количества и оптимальная утилизация отходов, возможность замкнутых циклов. Создание новых методов очистки, расширяющих спектр применяемых технологий, является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка метода фракционной противоточной кристаллизации в поле центробежных сил металлических расплавов, содержащих в качестве основных или примесных компонентов уран, бериллий, алюминий, железо, медь. По сравнению с существующими данный метод позволяет увеличить производительность, сократить количество радиоактивных и бериллийсодержащих отходов. Для проведения исследований и технологических испытаний разработана и создана лабораторная центробежная установка, обеспечивающая режим фракционной противоточной кристаллизации расплава. Кристаллизатором является съёмная с вала центробежная изложница - ротор периодического действия с вертикальной осью вращения и запирающейся крышкой. Скорость вращения вала до 12000 об./мин. Изложница изготовлена из жаропрочной, жаростойкой стали, применяемой для лопаток газовых турбин, и имеет рабочую температуру до 750 °С. Необходимый для фракционной противоточной кристаллизации градиент температуры в объёме расплава создавался стационарным нагревателем, в котором находится изложница, и охлаждающим газом, подающимся с контролируемым расходом в её внутренний объём на свободную поверхность расплава.

Исследования проводились на модельном сплаве Al – 3 % Fe. Изменяемыми параметрами процесса являлись скорость вращения центробежной изложницы (от 1000 до 4000 об./мин), интенсивность охлаждения (задавалась расходом охлаждающего газа), температура центробежной изложницы (от 350 °С до 700 °С). Получены центробежные отливки массой до 5 кг с достижением отношения концентрации примеси в исходном сплаве к концентрации примеси в отдельных зонах центробежных отливок равного 10.

В результате проведения оценки влияния изменяемых параметров на процесс с помощью метода математического планирования эксперимента определили, что на процесс очистки влияют все три исследуемых фактора, но наиболее сильное влияние оказывает скорость вращения.

РАФИНИРОВАНИЕ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ЯЭУ В ПОЛЯХ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

А.М. Чумак, В.Г. Небогин, Е.Н. Любезнова.

Федеральное государственное унитарное предприятие

«Научно-исследовательский институт, Научно-производственное объединение «ЛУЧ»
Россия, 142100, Московская обл., г. Подольск, ул. Железнодорожная, 24, npo@sialuch.ru

За время существования атомной отрасли на предприятиях и в исследовательских центрах был накоплен значительный объем невооруженных необлученных урансодержащих материалов, хранящихся в виде изделий, брака после технологических процессов, изделий и образцов после испытаний и исследований. Значительные издержки на хранение, учет и контроль, физическую защиту и потребность отрасли в уране делают вопрос переработки невооруженных ядерных материалов и возврат урана в ядерный топливный цикл актуальным.

Сложности материального состава изделий, их конструкции, необходимость снижения затрат на переработку создают трудности при выборе технологий переработки. В ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» разрабатывается технология переработки материалов на металлической основе посредством противоточной фракционной кристаллизации их расплавов в поле центробежных сил. Данная пирометаллургическая технология, на наш взгляд, сочетает высокопроизводительную фракционную кристаллизацию с управляемым отделением интерметаллических композитов, обеспечивает высокую степень разделения, уменьшает объем отходов, реализуема в конструкциях устройств очистки расплавов металлов, являющихся агрессивными средами. Для оптимизации параметров технологического процесса и проведения вычислительных экспериментов разработана расчетно-теоретическая модель физико-химических процессов фракционной противоточной кристаллизации в поле центробежных сил. Также разработана и создана пилотная лабораторная установка.

С использованием методов математического планирования проведены эксперименты со сплавом Al–3 % Fe. Статистический анализ расчетно-теоретических и экспериментальных результатов показал, что они коррелируют между собой. Различие между расчетно-теоретическими и экспериментальными результатами может объясняться как неточностью некоторых трудно определяемых констант, заложенных в модель, так и пропуском или избыточностью в модели каких-либо значимых положений.

Для уточнения расчетно-теоретической модели осуществлена визуализация процесса фракционной кристаллизации в поле центробежных сил с помощью прозрачных модельных расплавов парафина и стеарина. Внесение изменений в конструкцию пилотной лабораторной установки и использование изложницы с прозрачными стенками позволили вести видеонаблюдение за происходящими процессами и фиксировать их этапы.

В результате проведенных экспериментов получены первые данные, свидетельствующие о наличии эффекта рафинирования. Подбором таких оптимальных условий проведения процесса, как скорость вращения, температура изложницы, температура заливаемого в изложницу расплава и интенсивность его охлаждения было достигнуто обогащение железом наружных поверхностей отливок.

ИСКАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТОСТРИКЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $R\text{Co}_2$

В.Б. Чжан, И.С. Терёшина, Г.С. Бурханов, Г.А. Политова

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119991,
Ленинский проспект, д. 49, Россия

lemuriform@gmail.com

Многие аномалии физических свойств твердого тела возникают в результате различных фазовых переходов, таких как магнитные, структурные, электронные и т.д. Исследование физических свойств в области фазовых переходов представляет собой одну из фундаментальных проблем физики твердого тела. Известно, что интерметаллиды со структурой фаз Лавеса $R\text{Co}_2$ (R -редкоземельный металл), характеризующиеся высокой степенью симметрии, могут претерпевать структурные фазовые переходы при магнитном упорядочении.

В данной работе исследованы магнитоотрицательные свойства и искажения кристаллической структуры интерметаллических соединений $\text{Tb}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{Co}_2$ и $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_2$, относящиеся к структурному типу кубической фазы Лавеса.

В Институте металлургии и материаловедения РАН было показано, что успешная очистка РЗМ технической чистоты может быть осуществлена методом вакуумной сублимации и дистилляции. Полученные РЗМ, обладающие низким содержанием металлических и газообразующих примесей, были использованы для приготовления сплавов типа $R\text{Co}_2$. Синтез образцов проводился методом дуговой плавки с последующим отжигом в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900 °С в течение 1 месяца.

Измерения продольной и поперечной магнитоотрицательности проводилось в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (г. Вроцлав, Польша) в сверхпроводящем соленоиде “Oxford Instruments” с использованием дилатометрической вставки при температурах от 4.2 К до 200 К и в полях до 10 Тл. Регистрация рентгенодифракционных спектров, с целью выявления искажений кристаллической структуры, проводилась на рентгеновском дифрактометре SuperNova (Agilent) с системой поддержания температуры образца COBRA. Измерения проводились в режиме охлаждения в температурном диапазоне 110 К - 250 К на длине волны $\text{K}\alpha$ -излучения Mo . Обработка полученных дифрактограмм производилась методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программной среде Fullprof.

В кубических фазах Лавеса возможны три случая дисторсионных фазовых переходов: низкотемпературная фаза имеет либо ромбоэдрическую, либо ромбическую, либо тетрагональную структуру. Было определено, что для обоих исследуемых соединений осуществляется переход в ромбоэдрическую фазу. Для соединения $\text{Tb}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{Co}_2$ температура перехода составляет 240 К, а для соединения $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_2$ она заметно ниже и составляет 140 К. Величина магнитоотрицательности исследуемых соединений в поле $\mu_0 H = 10$ Тл составила 1.6×10^{-3} и 1.2×10^{-3} для $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.35}\text{Ho}_{0.35}\text{Co}_2$ и $\text{Tb}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.1}\text{Co}_2$, соответственно.

Авторы выражают благодарность О.А. Алексеевой и А.В. Филимонову за содействие в работе. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-31342 мол-а и 13-03-00744-а.

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ФАЗ ЛАВЕСА

И.С. Терёшина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Москва, Ленинский пр. 49, teresh@imet.ac.ru

Сплавы редкоземельных (R) и переходных металлов (T) образуют большой класс материалов, важных как с фундаментальной точки зрения, так и для практического применения в различных областях техники. Среди них особое внимание привлекают соединения с кубической структурой фаз Лавеса RT_2 ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, T} = \text{Fe, Co}$) [1]. Благодаря относительно простой кристаллографической и магнитной структуре, эти соединения являются удобными модельными объектами исследования. Кроме того соединения RCo_2 демонстрируют огромное разнообразие уникальных физических эффектов, таких как гигантское магнитосопротивление, магнитокалорический (МКЭ) и магнитострикционный эффекты и другие [2]. В последние годы, эти соединения вновь вызывают большой интерес из-за их возможного практического применения в качестве магнитных хладагентов [3].

В данной работе исследована серия многокомпонентных однофазных сплавов $Tb_xDy_yR_z(\text{Co,Fe})_2$ ($R = \text{Gd, Ho, Er, } x + y + z = 1$), полученных методом дуговой плавки с использованием высокочистых редкоземельных металлов. Всего было синтезировано около 40 соединений [4]. Проведены комплексные исследования различных магнитных и тепловых свойств (МКЭ, теплоемкости, теплового расширения, намагниченности и магнитострикции). Измерения МКЭ проводились как прямым, так и косвенным методами с целью сопоставления величины магнитокалорического эффекта.

Установлено, что ряд соединений серии $Tb_xDy_yR_z(\text{Co,Fe})_2$ демонстрируют переход первого рода из магнитоупорядоченного в магнитоупорядоченное состояние, в то время как другая часть соединений претерпевает фазовые переходы второго рода. Наибольшее значение магнитокалорического эффекта ($\Delta T_{ad}/\mu_0\Delta H = 1.5 \text{ K/Тл}$) наблюдается в области фазовых переходов первого рода. Величина объемной магнитострикции составляет $(500-600) \times 10^{-6}$ при изменении внешнего магнитного поля $\mu_0 H = 1.2 \text{ Тл}$. Особенностью многокомпонентных соединений $Tb_xDy_yR_z(\text{Co,Fe})_2$, демонстрирующих первый род перехода, является тот факт, что их полевые зависимости намагниченности, магнитострикции и магнитокалорического эффекта практически демонстрируют очень слабый гистерезис, которые пропадают с увеличением температуры, результатом чего является хорошее соответствие величин МКЭ, полученных прямым и косвенным методами. Установлена прямая зависимость между величинами объемной магнитострикции и МКЭ в области температуры Кюри для соединений $Tb_xDy_yR_z(\text{Co,Fe})_2$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-00744-а.

Литература

1. K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.V. Tsokol., Rep.Progr.Phys., **68** (2005) 1479
2. K. N. R. Taylor, Adv. Phys., vol. 20, pp. 551 - 660, 1971.
3. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin., The magnetocaloric effect and its applications Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, (2003) 475 p.
4. I.S. Tereshina, J. Cwik, E.A. Tereshina, G. Politova, G. Burkhanov, V. Chzhan, A.S. Il'yushin, M. Miller, K. Nenkov, L. Schultz. IEEE Trans.Mag, 50. 11, (2014) 2504604.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕЛЛУРА И КАДМИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

О.Н.Калашник, Д.В. Капкин, А.Н. Латышинок, Н.В. Жаворонков, А.В. Сомов

ЗАО «Научно-исследовательский институт материаловедения»

124460, г.Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.4 стр.2

E-mail: vk66@mail.ru

Теллур и кадмий высокой чистоты в основном применяются в качестве исходных материалов при производстве монокристаллов теллурида кадмия и других полупроводниковых соединений A_2B_6 .

Технологическая схема получения теллура и кадмия высокой чистоты включают многократную дистилляцию и зонную плавку в атмосфере водорода. В промышленном масштабе этот метод был реализован на заводе чистых металлов (г.Светловодск, Украина) в 70-90 годах прошлого века. Характеристика промышленного оборудования для получения теллура и кадмия высокой чистоты квалификации 99,9999 мас. % (марки «Экстра») представлена в работе [1]. Производительность оборудования 600 кг/год по очищенному материалу.

Проведены работы по оптимизации режимов дистилляции теллура[2] и кадмия[3], зонной плавки теллура[4] и кадмия. Установлено, что при дистилляции теллура в потоке водорода с добавкой водяных паров эффективность очистки теллура от селена улучшается [5]. При дистилляции кадмия в потоке водорода с добавкой водяных паров улучшается очистка кадмия от цинка за счет образования малолетучего оксида цинка.

В докладе представлены результаты по получению теллура и кадмия высокой чистоты дистилляционными методами. Комплексная дистилляционная технология включает процессы: вакуумной дистилляции теллура и кадмия с поэтапной очисткой от труднолетучих и легколетучих примесей; дистилляцию теллура и кадмия в потоке очищенного водорода и добавкой водяных паров. Полученные высокочистые теллур и кадмий по качеству отвечают квалификации 99,9999 мас. % (марки 6N) и не уступают теллуру и кадмию ведущих зарубежных фирм. Полный примесный состав в очищенном теллуре и кадмии определяли масс-спектрометрическими методами в МХТИ им М.В.Менделеева и ОАО «Гиредмет». Благодарим коллективы этих организаций за выполненные анализы.

В ЗАО «НИИМВ» создана опытно-промышленная установка получения теллура и кадмия высокой чистоты марок 6N, которые используются для роста монокристаллов теллурида кадмия.

Литература

1. Калашник О.Н., Щербина И.Н. Тезисы докладов XI конференции по химии высокочистых веществ. Нижний Новгород. 2000. С.47-48
2. Калашник О.Н., Петренко В.Р., Тербан В.А. // Цветные металлы. 1984. № 7. С.70-71
3. Калашник О.Н., Мовшиц Б.И., Петренко В.Р., Щербина И.Н. // Изв. высш. уч. зав. Цветная металлургия. г. Владикавказ. 1985. №1. С. 68-70
4. Калашник О.Н., Петренко В.Р., Тербан В.А. // Цветные металлы. 1986. № 1. С. .
5. Калашник О.Н., Нисельсон Л.Н. // Высокочистые вещества. 1987. № 2. С.74-78

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ДЛИННОМЕРНЫХ ($L \geq 500$ мм) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛИТКОВ МОЛИБДЕНА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ МЕТОДОМ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

В.И. Выбыванец, Ю.В. Родягина, В.А. Степанов, Р.А. Федосеев, А.Н. Шотаев
Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский
институт научно-производственное объединение «ЛУЧ» (ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»)
Московская обл., г. Подольск, ул. Железнодорожная, 24, E-mail- stepanov.luch@mail.ru

В ряду современных материалов, используемых в условиях повышенных температурных и радиационных нагрузок, реализуемых, в частности, в тепловыделяющих элементах (ТВЭЛ) ядерных энергетических установок, широко применяется монокристаллический высокочистый молибден и сплавы на его основе, обладающие повышенными механическими свойствами в термонагруженном состоянии.

В работе рассмотрен процесс получения длинномерных ($L \geq 500$ мм) высокочистых монокристаллических слитков сплава Mo-Nb-Zr методом бестигельной зонной плавки с электроннолучевым нагревом в варианте вертикального расположения поликристаллической загрузки и монокристаллической затравки с неподвижным нагревательным узлом и кольцевым вольфрамовым катодом. Процесс осуществляли в вакууме при остаточном давлении $P \leq 2 \cdot 10^{-3}$ Па [1]. Диаметр монокристаллических слитков составлял 15 мм, длина – от 540 до 730 мм.

Исходный порошок гидростатически прессовали и спекали в электропечи в восстановительной аргонно-водородной среде при температуре 1250 °С. Полученные штабики переплавляли на установке БЗП с целью получения поликристаллических молибденовых заготовок. Равновесные коэффициенты распределения ниобия и циркония в молибдене меньше единицы. Таким образом, в случае использования штабиков, изготовленных из смеси порошков молибдена, ниобия и циркония в процессе их переплава полученная поликристаллическая заготовка характеризовалась бы неравномерным распределением ниобия и циркония по длине слитка, что отразилось бы и на выращенном из нее монокристаллическом слитке. Для выращивания монокристаллического слитка сплава Mo-Nb-Zr использовали легированную молибденовую поликристаллическую заготовку. Рост слитка осуществляли на монокристаллическую молибден - ниобиевую затравку с ориентацией $\langle 111 \rangle$. В процессе роста происходила непрерывная равномерная подпитка расплавленной зоны жидкими ниобием и цирконием, что обеспечивало равномерное распределения ниобия и циркония по длине монокристаллического слитка. На длине слитка 730 мм значения концентрации ниобия и циркония отличались по концам на $5 \div 7$ %. После переплава штабиков – первый проход – концентрация примесей внедрения кислород, азот, водород, углерод снижалась в $3 \div 7$ раз, после второго – в среднем в два раза, третий и последующие проходы картины существенно не меняли.

Литература

1. Выбыванец В.И., Шотаев А.Н., Ястребков А.А. и др. Разработка технологии и организация производства прутков из упрочненного монокристаллического сплава Mo-Nb-Zr для оболочек высокотемпературных ТВЭЛов. Сб. докладов третьей международной научно-технической конференции «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики». Москва, 2014 г., том 1, с. 403-414.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТОГО Gd, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ И ТВЕРДОГО РАСТВОРА Gd-H

Г.С. Бурханов¹, Ю.В. Корнеева², Т.П. Каминская^{1,2}, Г.А. Политова¹, И.С. Терешина^{1,2}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д.49

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, г.Москва, Ленинские горы д.1, стр. 2,
korneevajuly@physics.msu.ru

Целью данной работы явилось исследование особенностей структуры и функциональных свойств гадолиния высокой чистоты, полученного методом вакуумной дистилляции, а также изменение этих свойств под влиянием введения дозированного количества легирующих элементов, в частности, водорода.

Дистилляты получены на установке в ИМЕТ РАН из Gd технической чистоты и отличаются низким содержанием газообразующих примесей (10^{-2} - 10^{-3} %) и чистотой 99,96 % по отношению к содержанию 73 примесных элементов [1]. Исследовались образцы, вырезанные вдоль и поперек направления роста дистиллята. Гидрирование образцов проводилось водородом высокой чистоты (с содержанием примесей 10^{-3} - 10^{-4} %) на установке типа Сиверта, содержание водорода в образце рассчитывалось с точностью до ± 0.02 атомов H/форм.ед. В результате гидрирования получен ряд образцов GdH_x ($0 < x < 0.35$), разрушения образцов не происходило.

Структура исходных образцов и полученных твердых растворов водорода в Gd изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием установки Solver Pro EC (NT MDT). Установлено, что дистиллированный гадолиний имеет сложную структуру, состоящую из удлиненных кристаллов с поперечным размером от 0.5 до 2.5 мкм, находящихся в нанокристаллической матрице с размером зерен около 50 нм. При введении водорода происходит увеличение размера зерна.

Измерение намагниченности, электросопротивления и теплоемкости проводилось на стандартном оборудовании в широком интервале температур (от 4.2 до 320 K). Измерение магнитокалорического эффекта проведено прямым методом (MagEq MMS 901, производства ООО «АМТ» г. Троицк, до 1.8 Тл, 110 – 360 K). Обнаружено, что исследуемые образцы высокочистого гадолиния демонстрируют анизотропию магнитных и электрических свойств, свойственную монокристаллам. Установлено, что введение водорода в высокочистый гадолиний приводит к увеличению температуры магнитного перехода. Полученный твердый раствор водорода в гадолинии GdH_x демонстрирует увеличение хладоемкости по сравнению с монокристаллическим образцом чистого Gd на 20 %, главным образом за счет расширения области температур, где этот эффект наблюдается [2].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-31342 мол-а и 13-03-00744-а.

[1] G. G. Devyatikh and G. S. Burkhanov, High-Purity Refractory and Rare-Earth Metals (Int. Sci. Publ., Cambridge, 1997).

[2] G. S. Burkhanov, N. B. Kolchugina, E. A. Tereshina, I. S. Tereshina, G. A. Politova etc. Applied Physics Letters 104 (2014) 242402.

8. Полупроводниковые и нестехиометрические материалы

ВЫРАЩИВАНИЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР CdHgTe/GaAs p- И n- ТИПА ПРОВОДИМОСТИ ИЗ ПАРОВ МОС И РТУТИ

А.Н. Моисеев¹, А.В. Чилисов¹, Б.С. Степанов¹, В.С. Евстигнеев^{1,3}, М.Н. Дроздов²

1 – ФГБУН ИХВВ им.Г.Г.Деятовых РАН, Н.Новгород;

2 - ФГБУН ИФМ РАН, Н.Новгород 3 - ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Н.Новгород

Осаждение эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (ЭС КРТ) из паров металлоорганических соединений (МОС) и ртути (МОСVD-метод) позволяет получать качественные гетероструктуры на большинстве доступных и оптически прозрачных в ИК-диапазоне подложках большого диаметра с высокой однородностью свойств.

Метод позволяет проводить контролируемое легирование слоев акцепторными и донорными примесями и получение многослойных структур p- и n-типа с возможностью широкого варьирования электрофизических свойств, а также получать пассивирующие покрытия из теллурида кадмия в едином процессе с осаждением слоя $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, что приводит, в конечном итоге, к значительному улучшению выходных характеристик фотодиодных матриц, в том числе и многоспектральных.

Целью работы являлось исследование закономерностей вхождения примесей мышьяка и йода в ЭС КРТ.

Осаждение слоев КРТ проводили в вертикальном реакторе МОСVD-IMP методом из паров ртути и МОС кадмия (ДМК) и теллура (ДЭТ и ДИПТ) на подложки полупроводящего GaAs при температуре 350°C в потоке водорода при 0,2 атм [1]. Для легирования мышьяком использовали его летучее соединение трис-диметиламиноарсин $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{As}$ (ТДМАА), основным достоинством которого является отсутствие связи As-H и As-C. Вхождение мышьяка в КРТ при послойном осаждении (IMP-метод) происходит на стадии роста CdTe и в дальнейшем за счет перемешивания тонких чередующихся слоев CdTe и HgTe (100-200 нм) в результате их взаимодиффузии.

Установлена линейная зависимость концентрации мышьяка в слоях от концентрации ТДМАА в газовой фазе в интервале потоков $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ моль/мин. Вхождение примеси As в слои разной кристаллографической ориентации увеличивается в ряду (111)В – (211)В – (100) – (310) – (211)А. При уменьшении соотношения давления паров ДЭТ/ДМК на стадии роста CdTe с 2 до 0,7 концентрация мышьяка в эпитаксиальных слоях увеличивается почти в 3 раза.

Для легирования йодом было использовано летучее соединение диизопропилийод (iPr I). Легирование примесью йода приводило к получению ЭС КРТ n-типа проводимости с концентрацией $n \cdot 10^{16}$ см⁻³ на кристаллографических ориентациях (111)В и (100), в то время как на ориентации (310) наблюдался смешанный тип проводимости. Концентрация носителей заряда в ЭС КРТ:I (111)В в несколько раз превышает концентрацию в ЭС КРТ:I (100), что согласуется с литературными данными по ориентационной зависимости вхождения примеси йода в ЭС КРТ.

Подобраны условия получения многослойных структур p- и n-типа со 100 % активацией легирующих примесей без дополнительной высокотемпературной термической обработки.

Литература

1. Моисеев А. Н., Чилисов А. В., Степанов Б. С., Савлинов К. Е., Котков А. П., Гришнова Н. Д. // Успехи прикладной физики. – 2013, т.1, № 2, с. 209 – 215.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДНЫХ И НИТРИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУР

А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, З.И. Маковей, В.И. Тацкий

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.6,
E-mail: arcadii@iptm.ru

Метод газофазного химического осаждения (CVD) широко используется для выращивания оксидных и нитридных полупроводниковых пленок и наноструктур. Пленки и нанокристаллы, полученные этим способом обладают высоким кристаллическим качеством, что выгодно отличает данный метод от других методов (таких как осаждение из раствора, физическое испарение, магнетронное распыление и т.п.). Основным ограничением метода CVD является необходимость присутствия компонентов синтеза в реакционной зоне в газообразном состоянии. Поэтому в качестве реагентов для CVD синтеза используются, как правило, не элементарные металлы, а их летучие соединения (металлорганические соединения, летучие галогениды и др.). Эти соединения дороги и их достаточно сложно получать и хранить в высокочистом состоянии. Из-за гигроскопичности и высокой реакционной способности для хранения и подачи в реактор этих реагентов требуется специальная тара и оснастка. Вместе с тем, наилучшими показателями по чистоте обладают элементарные металлы, которые легко транспортировать и сохранять в чистом виде. В настоящей работе показана возможность прямого использования некоторых высокочистых металлов для газофазного осаждения полупроводниковых оксидов и нитридов путем одно- или двухступенчатого синтеза.

В том случае, если металл обладает относительно низкой температурой испарения, его можно использовать непосредственно в виде прекурсора для CVD синтеза при пониженном давлении. В этом случае процесс проводится в двухзонном реакторе. В первой зоне происходит испарение металла, во второй взаимодействие его паров с кислородом и осаждение оксида. Этим способом были получены пленки и массивы нанопроволок оксидов цинка и магния.

Если температура кипения металла высока, процесс проводится в две стадии в трехзонном реакторе. На первой стадии с использованием 1-й и 2-й зон реактора металл превращается в летучее соединение (например, хлорид), пары которого затем подвергается окислению или пиролизу в 3-ей зоне. В качестве хлорирующего реагента можно использовать NH_4Cl , дешевое соединение, которое легко очищается и хранится. Таким образом были получены нитриды галлия и алюминия (реакции 1 и 2):



Выращенные пленки и наноструктуры оксидов цинка, магния и индия, а также нитридов галлия и алюминия исследованы методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, КР спектроскопии и катодolumинесценции. Результаты исследований подтвердили высокое кристаллическое качество полученных образцов. Все полученные материалы перспективны для широкого спектра областей научного и практического применения, в которых чистота и высокое кристаллическое качество имеет существенное значение.

СПИНОВЫЙ ТРАНСПОРТ И СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ МЕЛКИМИ ДОНОРАМИ

*А.А. Ежеский¹, А.В. Сухоруков², Д.В. Гусейнов¹, А.В. Кудрин¹, С.А. Попков¹,
А.А. Конаков¹, А.П. Деточенко¹, А.В. Королева¹, Н.В. Абросимов³, Н. Riemann³*

¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Н.Новгород

² НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород

³ Leibniz Institute for Crystal Growth, Max-Born-Str. 2 D-12489 Berlin, Germany

ezhevskii@phys.unn.ru

Одной из ключевых задач в области спиновой физики полупроводников является поиск структур, обладающих большими временами жизни спиновых возбуждений и совместимых с компонентной базой микроэлектроники. Кремний – материал со слабым в сравнении с типичными прямозонными полупроводниками спин-орбитальным (СО) взаимодействием и, как следствие, меньшими скоростями спиновой релаксации – удачно удовлетворяет этим требованиям. Однако слабое СО взаимодействие в кремнии затрудняет эффективную поляризацию спинов в нем. Возможным решением проблемы является использование кремния, легированного тяжелыми донорами V группы, такими как сурьма или висмут, приводящими к сильному спин-зависимому рассеянию, которое могло бы способствовать ориентации спиновых токов.

В настоящей работе методами Холловской спектроскопии и спектроскопии ЭСР исследуются транспортные и спин-релаксационные характеристики электронов проводимости в образцах кремния, легированного висмутом, в диапазоне концентраций доноров $1.1 \cdot 10^{13} - 7.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В ходе измерений эффекта Холла в диапазоне температур 10 – 80 К обнаружено отклонение зависимости холловского сопротивления от линейной по магнитному полю, что является проявлением аномального эффекта Холла. Относительный вклад аномальной составляющей в полное холловское сопротивление уменьшается с ростом концентрации висмута, а также с увеличением температуры

Исследованы зависимости магнетосопротивления в образцах кремния с висмутом. Обнаружено, что с увеличением тока магнетосопротивление может меняться с положительного на отрицательное, что проявляется особенно ярко при увеличении концентрации висмута до $7.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Как известно [1, 2], отрицательное магнетосопротивление в кремнии с примесью фосфора возникает только при концентрациях выше $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ т.е. в области, соответствующей переходу «металл-диэлектрик». Полученные нами результаты можно объяснить в рамках представлений о спин-зависимом рассеянии, индуцированном тяжелыми примесными центрами висмута.

В образцах Si:Bi, легированных дополнительно литием (примесью с наименьшим СО потенциалом [3]) с концентрацией на уровне 10^{16} см^{-3} для заброса электронов в зону проводимости, выявлено драматическое уширение линии электронного спинового резонанса при концентрации висмута $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что является следствием сильной спиновой релаксации по механизму Эллиотта-Яфета [4,5], индуцированной центрами висмута. Такое увеличение скорости спиновой релаксации объясняет наблюдаемое уменьшение относительного вклада аномальной составляющей в полное холловское сопротивление с ростом концентрации висмута.

Литература

1. O. N. Tubate, E. L. Stelzer, Phys. Rev., V. 139, P. A265 (1965).
2. A. S. Troup, J. Wunderlich, D. A. Williams, J. Appl. Phys., V.101, 033701 (2007).
3. A.A. Ezhevskii, S.A. Popkov, A.V. Soukhorukov, D.V. Guseinov, A.A. Konakov, N.V. Abrosimov, H. Riemann. Solid State Phenomena Vols. 205-206, pp 191-200 (2014)
4. R.J. Elliott, Phys. Rev., V. 96, P. 266 (1954).Y.
5. Yafet, in Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull, V. 14, P. 1 (1963).

SiTec - ПЕРЕДОВОЙ ОПЫТ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНИЯ

Е.А.Лысяк

SiTec GmbH, Gewerbegebiet Lindach A12, 84489 Burghausen, Germany

elena.lysyak@centrotherm-sitec.de

SiTec GmbH - ведущая компания, предлагающая комплексные технологические решения, включающие в себя технологию и основное технологическое оборудование для законченного производственного цикла - от производства поликремния до производства слитков и пластин. Благодаря высокой надежности, инновационным технологическим подходам и экономному энергопотреблению нашего оборудования, мы гарантируем лучшие в своем классе показатели затрат на производство ПКК для солнечной и микроэлектронной промышленности. Компания предлагает следующие услуги в области инжиниринга и технологии для производства поликремния, кремниевых слитков и пластин.

- Техничко-экономические обоснования
- Консалтинг
- Технологический аудит и экспертиза
- Менеджмент и исполнение проекта
- Проектирование производства ПКК, основной дизайн
- Базовый инжиниринг (разработка исходных данных)
- Контроль интеграции исходных данных в детальный инжиниринг
- Выбор оборудования, включая поддержку при его закупке
- Технический надзор за строительством
- Технический надзор за вводом оборудования в эксплуатацию
- Технический надзор при запуске оборудования
- Технический надзор в процессе наращивания производственной мощности предприятия
- Постпродажные сервисные услуги: технический надзор после передачи объекта заказчику.
- Оптимизация расхода основных и вспомогательных материалов, а также производственных затрат
- Услуги по обучению персонала

Доклад посвящен технологии производства поликристаллического кремния и ее практическому внедрению для производства конечного продукта - ПКК солнечного и микроэлектронного качества.

Литература

1. SiTec Engineering & Technology Center Burghausen, Project Information 2008-2015.
<http://www.sitec.centrotherm.de/home-sitec/>
2. Forecast Gartner Semiconductor Manufacturing Equipment, Worldwide, 1Q12 Update.
http://my.gartner.com/portal/server.pt?open=512&objID=202&&PageID=5553&mode=2&in_hi_userid=2&cached=true&resId=1965921&ref=AnalystProfile
3. Bernreuther Research: The Who's Who of Solar Silicon Production? 2012.
http://www.bernreuter.com/fileadmin/user_upload/silicon_report/Solar-Silicon-Report-2014-Info.pdf

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{S}$

З.Т.Гасанова¹, Л.Ф.Машадиева¹, У.А.Кулиева¹, М.Б.Бабанлы²

1 Бакинский Государственный Университет, Баку, З.Халилова, 23

2 Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад.М.Нагиева НАНА, Баку,
пр.Г.Джавида, 113, babanlymb@gmail.com

Система $\text{Cu}-\text{As}-\text{S}$ интересна тем, что, во-первых, почти все известные тройные соединения этой системы встречаются в природе в виде минералов. Во-вторых, тройные соединения и стеклообразные сплавы этой системы являются ценными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими и др. практически важными свойствами.

Однако анализ литературных данных показывает, что, несмотря на большое число опубликованных работ, общая картина фазовых равновесий в этой системе до настоящего времени точно не установлена.

Учитывая это, нами предпринято комплексное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств системы $\text{Cu}-\text{As}-\text{S}$. Ранее нами были изучены фазовые равновесия в подсистеме $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}$ [1] и термодинамические свойства тройных соединений Cu_3AsS_4 , $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$, $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$, Cu_3AsS_3 и CuAsS [2].

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в подсистеме $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{S}$.

Соединения Cu_2S и Cu_3AsS_4 синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в стехиометрических соотношениях в кварцевых ампулах в двухзонной наклонной печи в условиях вакуума ($\sim 10^{-2}$ Па).

Сплавы системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{S}$ готовили сплавлением исходных соединений и элементарной серы также в вакуумированных кварцевых ампулах. По данным ДТА выборочных составов литых негомогенизированных сплавов определили температуры отжига ($\sim 30-50^\circ$ ниже солидуса), при которых их выдерживали в течение 600-800ч.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинродиевые термопары), РФА (дифрактометр X-Pert, Philips, CuK_α -излучение) и СЭМ (Philips-XL30 FEG).

На основании полученных экспериментальных данных построены Т-х диаграммы боковых систем $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ (I) и $\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{S}$ (II), ряда внутренних политермических разрезов и проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{S}$.

Установлено, что обе боковые составляющие квазибинарны, (I) относится к эвтектическому, а (II) - к монотектическому типу с вырожденной эвтектикой.

Поверхность ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{S}$ состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации высокотемпературных модификаций Cu_2S и Cu_3AsS_4 . Поле первичной кристаллизации элементарной серы вырождено. В системе имеется широкая область расслаивания двух жидких фаз. Кривая эвтектического равновесия $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_3\text{AsS}_4$, исходящая из боковой системы (I), проходя через область расслаивания, преобразуется в невариантное монотектическое равновесие $L_1 \leftrightarrow L_2 + \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_3\text{AsS}_4$ (950 K).

Литература

1. Гасанова З.Т., Алиев З.С., Юсипов Ю.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}$ // Ж. Неорг. химии, 2012, т. 57, № 8, с. 1238–1242
2. Бабанлы М.Б., Гасанова З.Т., Машадиева Л.Ф., Зломанов В.П., Юсипов Ю.А. Исследование системы $\text{Cu}-\text{As}-\text{S}$ методом ЭДС с твердым электролитом $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ // Неорг. мат., 2012, т. 48, № 3, с. 276–279

ТЕЛЛУРИДЫ ТАЛЛИЯ С РЗЭ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Т.М.Гасанлы¹, С.З.Имамалиева², И.Ф.Мехдиева², Ф.М.Садыгов¹

1 Бакинский Государственный Университет, Баку, З.Халилова, 23

2 Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад.М.Нагиева НАНА,
Баку, пр. Г. Джавида, 113, samira9597a@gmail.com

Тройные теллуриды таллия являются перспективными матричными соединениями для создания новых термоэлектрических материалов с аномально низкой теплопроводностью [1]. Среди этих соединений наибольшую термоэлектрическую добротность имеет Tl_9BiTe_6 , являющееся структурным аналогом Tl_5Te_3 (Пр.гр. I4/mcm) [2]. Одним из путей улучшения термоэлектрических показателей уже известных соединений является получение многокомпонентных твердых растворов на их основе.

Ранее нами были обнаружены новые структурные аналоги Tl_5Te_3 – соединения типа Tl_9LnTe_6 (Ce, Nd, Sm, Gd) [3] и исследованы фазовые равновесия в системе Tl_5Te_3 - Tl_9NdTe_6 - Tl_9BiTe_6 [4], в которой выявлены непрерывные твердые растворы замещения

В данной работе с целью получения новых фаз со структурой Tl_5Te_3 исследованы фазовые равновесия в системе Tl_5Te_3 - Tl_9GdTe_6 - Tl_9BiTe_6 .

Сплавы для проведения исследований синтезировали из соответствующих элементов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (500-1000ч.) при температуре 700 К.

Отожженные сплавы исследовали методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинродиевые термодпары), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker). Построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 750 и 800 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса изученных систем. Установлено, что она характеризуется образованием непрерывных твердых растворов, однако не является квазитройной в силу инконгруэнтного плавления соединения Tl_9GdTe_6 , что приводит к первичной кристаллизации другой тугоплавкой фазы (X) из расплава в значительной области составов и образованию на диаграммах состояния фазовых областей Ж+X и Ж+X+δ.

Порошкограммы всех сплавов хорошо индифицировались в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 . На основании данных РФА рассчитаны параметры кристаллической решетки Tl_9GdTe_6 , равные $a=8.8705(8)$ и $c=13.0301(12)$ Å. Зависимости параметров решетки твердых растворов от состава практически линейны.

На основании данных Т-х-у диаграммы и изотермических сечений выбраны составы раствор-расплавов и определены температурные режимы для получения монокристаллов твердых растворов заданного состава методом Бриджмена-Стокбаргера.

Литература

1. Wolfing B., Kloc C., Teubner J., Bucher E. High performance thermoelectric Tl_9BiTe_6 with an extremely low thermal conductivity // Phys. Rev. Lett., 2001, v.86, p.4350-4353
2. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21.
3. Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. Соединения Tl_9LnTe_6 (Ln-Ce, Sm, Gd) – новые структурные аналоги Tl_5Te_3 . // Азерб. Хим.Журн., 2009, №2, с.122-125.
4. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Imamalieva S.Z., Guseynov F.N., Dashdieva G.B. Phase equilibria study in systems Tl-Pb(Nd)-Bi-Te new phases of variable composition on the base of Tl_9BiTe_6 // J. All. Comp., 2010, v. 491, Issue 1-2, pp.230-236.

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ Tl_5Te_3 В СИСТЕМЕ $Tl-Ge-Bi-Te$

Т.М. Алекперова¹, Ф.Н. Гусейнов², И.М. Юсифова², С.З. Имамалиева²

¹ Бакинский Государственный Университет, Баку, З.Халилова, 23

² Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад.М.Нагиева НАНА, Баку, пр.Г.Джавида, 113, samira9597a@gmail.com

Сложные теллуриды таллия считаются перспективными для разработки трехмерных топологических изоляторов [1] и термоэлектрических материалов с низкой теплопроводностью. В частности, некоторые представители (Tl_9BiTe_6 , Tl_4PbTe_3 , Tl_4SnTe_3 , $TlBiTe_2$ и др.) этого класса имеют высокие термоэлектрические показатели [2, 3].

Тройные системы $Tl-Ge-Te$ и $Tl-Bi-Te$ характеризуются образованием соединений Tl_8GeTe_5 и Tl_9BiTe_6 , кристаллизующихся в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 (Пр.гр. $I4/mcm$). Это позволяет ожидать образования в системе $Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5-Tl_9BiTe_6$ широких областей твердых растворов, обладающих термоэлектрическими свойствами

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5-Tl_9BiTe_6$.

Сплавы для проведения исследований синтезировали из элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах и подвергали длительному (800-1000ч.) термическому отжигу при 700 К.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинродиевые термодпары), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и СЭМ (PhilipsXL-30 FEG), а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей относительно таллиевого электрода цепей.

Построена полная Т-х-у диаграмма системы $Tl_5Te_3-Tl_8GeTe_5-Tl_9BiTe_6$, ее некоторые поли- и изотермические сечения. Установлено, что она является квазитройным сечением соответствующей четверной системы и характеризуется образованием неограниченных твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 . Точки экстремума на поверхностях ликвидуса и солидуса отсутствуют.

На основании данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные функции таллия в сплавах и стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов.

С использованием построенной фазовой диаграммы выбраны составы раствор-расплавов и температурные режимы для выращивания монокристаллов заданного состава методом Бриджмена-Стокбаргера.

В работе также представлены и обсуждены результаты исследования термоэлектрических свойств полученных твердых растворов.

Литература

5. Еремеев С.В., Коротеев Ю.М., Чулков Е.В. Тройные халькогениды полуметаллов на основе таллия ($Tl-V-VI[2]$) - новый класс трехмерных топологических изоляторов // Письма в ЖЭТФ, 2010, т.91, №11, с.664-668
6. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
7. Kanatzidis M.G. The role of solid state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials // Semiconductors and Semimetals. / Ed. Terry M. Tritt. San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v.69, p.51-98

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫЙ СОСТАВ СЛОЯ КРЕМНИЯ СТРУКТУР КРЕМНИЙ НА САПФИРЕ

В.А. Герасимов¹, В.М. Воротынец²

1-Федеральное государственное унитарное предприятие «Федеральный научно-производственный центр Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова», 603137, ГСП-137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 47,
vGerasimov@niiis.nnov.ru

2-Нижегородский Государственный Технический Университет им. Р.Е.Алексеева,
603950, ГСП-41, Н.Новгород, ул. Минина, д.24,
vlad@vorotyn.nnov.ru

Структуры кремний на сапфире (КНС) являются основным исходным материалом, потребляемым для производства электронной компонентной базы радиоэлектронной аппаратуры (ЭКБ РЭА) применяемой в ракетно-космической технике, атомной и промышленной инфраструктурах. Ограниченная востребованность структур КНС в производстве ИС для ЭКБ РЭА объясняется высокой дефектностью эпитаксиальных слоев кремния. Улучшение кристаллического совершенства слоев кремния выращенных на сапфире может быть достигнуто при использовании твердофазной рекристаллизации дефектной границы раздела кремний/сапфир.

В работе проведено экспериментальное исследование влияния твердофазной рекристаллизации на структурные свойства Si композиций КНС. Примесно-дефектный состав модифицированных КНС-0,3 мкм исследовался методами рентгеноструктурного, эллипсометрического и вторично-ионного масс-спектрометрического анализов.

Кристаллическое совершенство кремния структур КНС оценивали по ширине кривой качания (ШКК), характеризующей интегральную плотность дефектов по всей толщине слоя Si и рассчитываемой на половине максимума интенсивности кривой дифракционного отражения ($2\theta_{511}=90,05^\circ$). Наименьшее значение ШКК для рекристаллизованного материала составило 600 угл.с., что в 2,5 раза меньше ШКК исходного кремния (1500 угл.с.) композиций КНС. Анализ эллипсометрических спектров показал, что рекристаллизация кремния способствует восстановлению его монокристаллической структуры практически по все объему $\sim 87\%$, что соответствует толщине слоя 260 нм. На границе раздела кремний/сапфир присутствует тонкий дефектный слой ~ 40 нм, состоящий преимущественно из кислородосодержащих комплексов кремния и алюминия.

Применение вторично-ионной масс-спектрометрии позволило установить, что у рекристаллизованного Si концентрация алюминия на 2 порядка меньше (10^{15} ат./см³), чем в исходной структуре КНС. Вблизи поверхности кремния концентрация алюминия не изменилась. Поэтому, можно предположить, что процесс направленной рекристаллизации способствует переходу Al, имеющегося в Si, к границе раздела с сапфиром, и получению слоя более чистого кремния.

Таким образом, показано влияние твердофазной рекристаллизации на примесно-дефектный состав структур КНС: при полной аморфизации несовершенной границы раздела кремний/сапфир отсутствуют разупорядоченные области являющиеся центрами конденсации точечных дефектов, т.е. очагами образования остаточных дислокационных нарушений в кремнии; фронт направленной рекристаллизации выталкивает из объема к границе раздела кремний/сапфир примесь алюминия и кислорода, оставляя за собой более чистый материал. Твердофазная рекристаллизация схожа по достигаемому эффекту с методами кристаллизационной очистки материалов, основанными на различной растворимости примеси в растворе и равновесной с ним твердой фазе.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ, ПОСТУПАЮЩИХ ИЗ ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ, НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

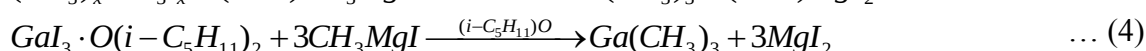
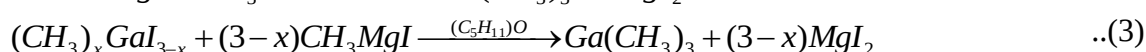
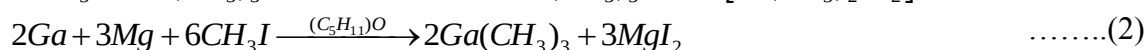
Котков А.П., Ревин М.В., Артёмов А.Н., Медведев Г.В., Свинков Н.В., Радьков Ю.Ф.

ОАО “НПП “Салют”, 603950 г. Н. Новгород, ул. Ларина, д.7,

E-mail: revinmaxim@gmail.com

Триметилгаллий (ТМГ) является источником атомов галлия в газофазных процессах осаждения гетероэпитаксиальных структур на основе арсенида галлия и его твёрдых растворов - AlGaAs/InGaAs/GaAs. Природа и содержание фоновых примесей, поступающих в эпитаксиальные слои (ЭС) в процессе роста, в решающей степени определяется чистотой используемых исходных материалов, примесный состав которых формируется на стадиях их синтеза. Как известно, каждый способ синтеза предполагает свой набор примесей в получаемом продукте.

Цель данной работы состояла в сопоставлении методов синтеза ТМГ по содержанию в нем электрически активных примесей, в изучении поведения примесей на стадиях синтеза и очистки ТМГ. В качестве исследуемых методов синтеза ТМГ было выбрано четыре синтетических подхода:



Распределения электрически активных примесей на стадии очистки ТМГ изучали на примере образцов, полученных в реакциях (1) и (4). Для этой цели указанные образцы были подвергнуты ректификации, проводимой при пониженном давлении. Отбор низкокипящих компонентов (лёгких фракций) и высококипящих компонентов (тяжёлых фракций) осуществляли дискретным методом по газовой фазе.

Синтезированные образцы ТМГ (сырец), а также продукты ректификационной очистки – ТМГ-ректификат, лёгкие и тяжёлые фракции, были исследованы на содержание примесей металлов химико-спектральным методом и испытаны в процессе роста ЭС GaAs МОС-гидридным методом с применением высокочистого арсина. Электрофизические параметры ЭС GaAs (концентрация и подвижность носителей заряда) измеряли 4-х контактным методом Ван-дер-Пау при температурах 300 и 77 К.

В рамках проведённых исследований установлено, что ТМГ, полученный по обменной реакции трихлорида галлия с триметилалюминием, является источником примесей n-типа, в основном элементов IV группы (Si, Sn, Pb). Результаты функционального контроля свидетельствуют, что электрически активные примеси, содержащиеся в полученных указанным методом образцах ТМГ, менее летучи по сравнению с основным компонентом и концентрируются при ректификации преимущественно в тяжёлых фракциях.

Показано, что независимо от выбранного синтетического пути, применение в качестве исходного реагента в синтезе ТМГ как металлического магния (2), так и магнийорганического соединения (3-4) приводит к загрязнению сырца примесями как p-, так и n-типа. Примеси p-типа (преимущественно Zn) доминируют над примесями n-типа (преимущественно Si). В процессе ректификационной очистки примеси p-типа концентрируются в лёгких фракциях, а примеси n-типа в тяжёлых фракциях.

ОСАЖДЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ МЫШЬЯКОМ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ ИЗ ПАРОВ МОС

В. С. Евстигнеев^{1,2}, А. Н. Моисеев^{1,2}, А. В. Чилисов¹, Б. С. Степанов¹, М. Н. Дроздов³
1 – ФГБУН ИХВВ им. Г. Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, 2 – ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, 3 – ФГБУН ИФМ РАН, г. Нижний Новгород.

Теллурид кадмия (CdTe) – перспективный полупроводниковый материал, который успешно применяется при разработке и изготовлении ряда новых высокоэффективных приборов различного назначения. Необходимым условием изготовления высококачественных устройств на основе слоев CdTe является возможность контролируемого введения в них акцепторных и донорных примесей. В последнее время особое внимание уделяется изучению тех примесей, которые обуславливают проводимость р-типа, в частности мышьяка. В качестве источников легирующей примеси мышьяка при осаждении слоев из газовой фазы обычно применяют арсин и триэтилларсин [1, 2]. В нашей работе в качестве альтернативного источника использовался трисдиметиламиноарсин (ТДМАА), обладающий более низкими значениями температуры разложения и давления насыщенного пара.

Целью работы являлось исследование влияния различных факторов (давления ТДМАА, соотношения реагентов, кристаллографической ориентации слоев) на эффективность вхождения и активации примеси мышьяка в ЭС CdTe в МOCVD-процессе.

Нелегированные и легированные слои CdTe выращивали осаждением из паров диметилкадмия (ДМК) и диэтилтеллура (ДЭТ) в потоке водорода при давлении 0,2 атм и температуре пьедестала 350 °С [3] на подложках полуизолирующего арсенида галлия с кристаллографической ориентацией (310), (100), (111)В, (211)В, (211)А.

Профили концентрации легирующей примеси в слоях исследовали методом вторичной ионной масс-спектрометрии на приборе TOF.SIMS 5.

Показано, что содержание As в ЭС CdTe различной кристаллографической ориентации увеличивается в ряду (111)В – (211)В – (100) – (310) – (211)А.

Обнаружено, что при уменьшении соотношения ДЭТ/ДМК с 2 до 0,7 концентрация мышьяка в ЭС CdTe увеличивается примерно в 3 раза.

После осаждения слои легированного мышьяком CdTe обладают как n-, так и р-типом проводимости, в зависимости от кристаллографической ориентации. Концентрация дырок в осажденных слоях не превышала $(1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что составляло около процента от введенного количества мышьяка. Для активации мышьяка были проведены серии отжигов в атмосфере высокочистого аргона и водорода. Установлено, что максимальная концентрация акцепторов наблюдается при температуре отжига 300 °С в атмосфере аргона.

Литература:

1. Ekawa M., Xasuda K., Okada M., Ferind T. Mechanism of arsenic incorporation and electrical properties in CdTe layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. // J. Appl. Phys. Lett. – 1992, v. 71, № 6 p. 2669 – 2674.
2. Ekawa M., Xasuda K., Okada M., Ferind T. Mechanism of arsenic incorporation in MOVPE growth of CdTe layers. // J. Cryst. Growth. – 1992, v. 117, № 4, p. 254 – 258.
3. Моисеев А. Н., Чилисов А. В., Степанов Б. С., Савлинов К. Е., Котков А. П., Гришнова Н. Д. Выращивание эпитаксиальных слоев $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на подложках GaAs большого диаметра химическим осаждением из паров МОС и ртути. // Успехи прикладной физики. – 2013, т.1, № 2, с. 209 – 215.

ЛАЗЕРНОЕ НАНЕСЕНИЕ И ЛЕГИРОВАНИЕ СЛОЕВ ГЕРМАНИЯ И ТВЕРДОГО РАСТВОРА GeSn

Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин, В.П. Лесников, Е.А. Питиримова, Р.Р. Якубов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23, корп.3. E-mail: danilov@nifti.unn.ru

Увеличение быстродействия приборов за счет использования оптоэлектронных интегральных схем на основе полупроводников IV группы Периодической системы (Si, Ge) затруднено в связи с тем, что Si и Ge являются непрямозонными. Известно, что легирование оловом слоев Ge, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, до концентрации выше 3.5 ат. % приводит к изменению характера оптического перехода от непрямого к прямому. Представляет интерес использование для формирования слоев и структур на основе Ge и GeSn относительно недорогого и высокопроизводительного метода импульсного лазерного нанесения (ИЛН).

Слои Ge и GeSn наносились на различные подложки (Si, Ge, *i*-GaAs, NaCl) в установке, откачанной до $\sim 10^{-6}$ Торр. Излучение импульсного YAG:Nd лазера с длиной волны 532 нм (лазер LQ-529, энергия в импульсе 280 мДж, длительность 10-12 нс, частота повторения 10 Гц) подавалось на вращающуюся мишень, представляющую собой пластину высокочистого Ge. След лазерной абляции описывал окружность. Скорость нанесения германия составляла ≈ 0.05 нм/с. Кристаллическая структура слоев зависела от температуры нанесения (T_g) и от типа подложки. При $T_g = 300 - 450^\circ\text{C}$ слои Ge росли (по данным электронографии на отражение) монокристаллическими на GaAs(001). Слои Ge на NaCl(001) являются поликристаллическими (при исследовании дифракции электронов на просвет). Измерения эффекта Холла позволили определить *p*-тип проводимости в выращенных слоях; концентрация и эффективная подвижность дырок составили $(3-6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $75 - 120 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Достаточно высокая концентрация дырок обусловлена, по-видимому, образованием собственных электрически активных точечных дефектов (вакансий) при воздействии лазерной плазмы на растущий слой.

Легирование в процессе выращивания достигалось наложением на Ge мишень сектора из легирующего материала. Содержание легирующего элемента (*Y*) в слое оценивалось по отношению угла сектора к 360 град. Слои Ge, легированного оловом ($Y_{\text{Ge}} = 0.1$), нанесенные при $T_g = 300 - 350^\circ\text{C}$ на подложки GaAs(001), являются монокристаллическими. При $T_g = 250^\circ\text{C}$ слои GeSn имеют *n*-тип проводимости, а при температурах $300 - 350^\circ\text{C}$ - *p*-тип с концентрацией дырок более высокой (до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), чем в Ge слоях. При нанесении GeSn на Si(001) и NaCl(001) слои имеют структуру поликристалла из-за значительного рассогласования параметров решетки.

Методика ИЛН позволяет легировать слои Ge и GeSn как электрически активными примесями (Sb с $Y_{\text{Sb}} = 0.02 - 0.06$), так и примесями переходных элементов (Mn, Fe) в процессе роста. Легированные сурьмой слои Ge имеют *n*-тип проводимости с концентрацией электронов $(3-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Дополнительное легирование Ge<Sb> железом с $Y_{\text{Fe}}=0.10-0.14$ приводит к формированию ферромагнитного полупроводника *n*-типа, обнаруживающего петлю гистерезиса в измерениях (при 300 К) магнитопольевой зависимости намагниченности $M(H)$ методом переменного градиента поля. Легирование GeSn марганцем ($Y_{\text{Mn}}=0.12$) или Fe ($Y_{\text{Fe}}=0.08$) формирует слои *p*-типа проводимости с петлей гистерезиса в зависимости $M(H)$ и отрицательным магнетосопротивлением при температуре ниже 150 К.

Таким образом, показано, что метод ИЛН имеет перспективы для создания разнообразных структур электроники, включая ферромагнитные слои для спинтроники.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РОСТ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ГЕРМАНИЯ НА Si(100) МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ, УСИЛЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЕМ МОНОГЕРМАНА НА ГОРЯЧЕЙ ПРОВОЛОКЕ

*С.А. Денисов^{1,2}, А.В. Нежданов¹, В.Н. Трушин¹, А.И. Машин¹, В.Ю. Чалков¹,
Ю.Н. Бузынин^{1,2}, В.Г. Шенгуров^{1,2}*

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний
Новгород, пр. Гагарина, 23, 603950

²Институт физики микроструктур РАН, Нижегородская обл., д. Афонино,
ул. Академическая, 7, 603087.

E-mail: denisov@nifti.unn.ru

Метод газофазного осаждения с горячей проволокой – Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HW-CVD) зарекомендовал себя как многообещающий метод низкотемпературной эпитаксии [1]. Широко было изучено получение методом HW-CVD тонких слоев кремния. Однако по выращиванию эпитаксиальных слоев германия имеется лишь ограниченное число работ. В тоже время существует потребность в низкотемпературном эпитаксиальном росте слоев Ge на Si подложках.

Целью данной работы являлось исследование свойств слоев Ge, выращенных на Si(100) методом HW-CVD в зависимости от условий осаждения.

Рост проводился в высоковакуумной камере с базовым давлением $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ Торр. Полоска из танталовой фольги нагревалась до температуры 1200 – 1500 °С, а температура подложки Si(100) варьировалась от 300 до 400 °С. В качестве прекурсора использовали высокочистый герман (GeH₄) без разбавления. Толщина слоев варьировалась от 0,02 мкм до 5 мкм.

Исследование структурного совершенства слоев Ge проводили с использованием методов электронографии, рентгеновской дифракции, микрорамановской спектроскопии. Установлено, что наиболее подходящая температура подложки – это ~350 °С. С увеличением температуры Та-полоски от 1200 до 1400 °С скорость осаждения слоев повышается от 1,1 до 2,0 Å/с при расстоянии Та-полоски до подложки – 35 мм.

Было опробовано выращивание Ge на Si(100) как при постоянной температуре (350 °С), так и при двухтемпературном режиме: при 350 °С формировался тонкий затравочный слой Ge, а при 500 °С выращивался основной слой. Сравнивалось структурное совершенство слоев, выращенных этими двумя методами.

В работе дается объяснение роста методом HW-CVD эпитаксиальных слоев Ge на Si(100).

Работа выполнена при поддержке грантов Президента Российской Федерации (МК-7021.2015.2) и РФФИ (№ 14-02-31370_мол_а).

Литература

1. J.Thiesen // Appl. Phys. Lett. 1999. V.75. P.992.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В ИСТОЧНИКАХ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЛАЗЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*К.Ю. Телегин¹, Р.Х. Акчурина², А.А. Андреев¹, М.А. Ладугин¹, А.В. Сухарев¹,
А.А. Падалица¹, А.А. Мармалюк¹*

1-ОАО «НИИ «Полус» им. М.Ф. Стелмаха», ул. Введенского, д 3, к 1, 117342, Москва

2- Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М. В. Ломоносова, пр. Вернадского 86, 119571, Москва

e-mail: telegin_kyu@mail.ru

Многослойные гетероструктуры (ГС) $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ являются основным материалом для изготовления лазерных диодов (ЛД) спектрального диапазона 750-850 нм. Одним из перспективных способов увеличения выходной мощности таких ЛД является использование расширенного волновода. Указанный способ предъявляет особые требования к параметрам материала ГС. Известно, что изменяя органическую составляющую металлоорганических соединений (МОС) возможно управлять процессом внедрения углерода в растущие эпитаксиальные слои. Используя зависимости полученные в данной работе предложена методика формирования лазерных ГС, обеспечивающих повышенные приборные характеристики.

Эпитаксиальные ГС $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ выращивались методом МОС-гидридной эпитаксии. В качестве исходных источников Ga использовали триметилгаллий (TMGa) и триэтилгаллий (TEGa). Температура роста варьировалась в диапазоне 650-750 °С, давление в реакторе 60-100 mBar. Применение TEGa позволяет уверенно получать слои $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ n-типа проводимости в широком диапазоне составов твердого раствора. При использовании в одном процессе роста TMGa и TEGa удалось управлять положением р-п перехода в волноводных слоях $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Исследованы ГС трех типов. В первом случае процесс роста осуществлялся с использованием TMGa, что позволило получить волноводные слои р-типа, во втором – использовался TEGa и это обеспечило n-тип проводимости в волноводных слоях, в третьем случае, для роста волновода использовались оба МОС, что позволило сдвинуть р-п переход в область квантовой ямы (КЯ). Из полученных ГС изготовлены ЛД и исследованы их характеристики.

Проведенные исследования показывают, что получение стабильного n-типа проводимости в волноводных слоях ЛД с расширенным волноводом приводит к увеличению выходной мощности на 10-15 %.

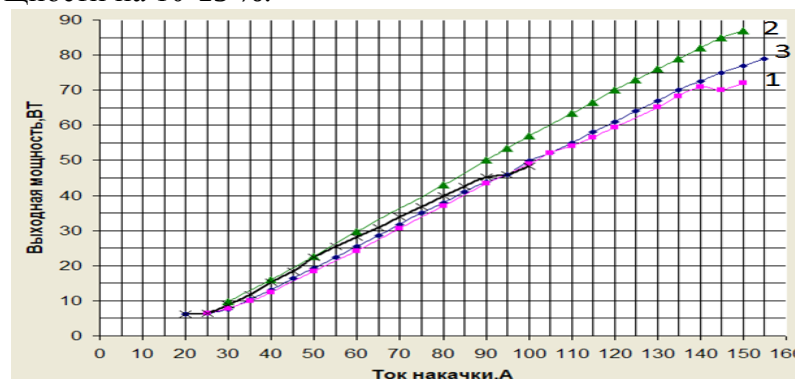


Рис. 1 Ватт-амперные характеристики ЛД на основе ГС, полученных с использованием TMGa (1), TEGa (2), и совместном использовании TMGa и TEGa (3).

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОИЗОТОПНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ ^{30}Si И ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

*А.П. Деточенко¹, С.А. Денисов¹, М.Н. Дроздов³, В.А. Гавва², А.Д. Буланов²,
А.В. Нежданов¹, А.А. Ежевский¹, В.Г. Шенгуров¹ N.V. Abrosimov⁴, H. Riemann⁴*

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, 603950

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, 603950

³Институт физики микроструктур РАН, Нижегородская обл., д. Афоново, ул. Академическая, 7, 603087.

⁴Leibniz Institute for Crystal Growth, Max-Born-Str., 2, Berlin, Germany.

E-mail: DetochenkoSasha@mail.ru

В последние десятилетия кремний рассматривается как перспективный материал для разработки приборов на основе спин-зависимых явлений. Предлагаемые подходы к их реализации часто требуют моноизотопных материалов.

В настоящей работе впервые были получены эпитаксиальные слои моноизотопного кремния ^{30}Si с процентным содержанием основного изотопа более 99,9%, а также слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, обогащенные изотопами ^{30}Si и ^{74}Ge .

Эпитаксиальные слои Si и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ были выращены в сверхвысоковакуумной установке, устройство которой подробно описано в работе [1]. Источником паров Si являлся поликристаллический слиток моноизотопного ^{30}Si в виде цилиндра с $\varnothing = 6$ мм и $L = 30$ мм, выращенный в ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН [2]. Поток атомов германия формировался при разложении германа ($^{74}\text{GeH}_4$), напускаемого в ростовую камеру. На подложках Si(100), предварительно отожженных при $T_s=1200$ °C в течение 10 минут, был выращен буферный слой из источника Si^{30} , нагреваемого до температуры 1350 °C резистивным методом. После этого осаждались слои моноизотопных кремния или $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при температуре подложки $T_s=600$ °C и $T_s=350$ °C, соответственно. Давление германа в процессе роста поддерживалось постоянным. Для выращивания слоев с различным содержанием германия давление варьировалось в диапазоне $4 \cdot 10^{-4}$ - $8 \cdot 10^{-5}$ Торр.

Наблюдаемые на электронограммах от слоев моноизотопного кремния ^{30}Si Кичуци-линии свидетельствуют об их монокристаллической структуре. Резкость границы раздела слоя и подложки была подтверждена ВИМС-профилями по глубине. Из полученных профилей выявлено, что содержание основного изотопа ^{30}Si в эпитаксиальном слое кремния составляет 99,94 %. На спектрах КРС наблюдаются две узкие линии, одна из которых обусловлена монокристаллической подложкой Si с естественным изотопным составом, другая - эпитаксиальному слою ^{30}Si . Последняя из них хорошо аппроксимируется лоренцианой, указывая на высокое структурное совершенство слоя.

Литература

1. С.П.Светлов и др. // Приборы и техника эксперимента. 2001. Вып.5. С.137.
2. А.В.Гусев, В.А. Гавва, Е.А.Козырев // Перспективные материалы. 2010, Вып.8. С.366.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ ПОСЛОЙНОЕ ОСАЖДЕНИЕ CoPt НА ПОВЕРХНОСТЬ InGaAs/GaAs ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

М.В. Ведь, П.Б. Демина, М.В. Дорохин, А.В. Здоровейцев, Р.Н. Крюков, А.В. Кудрин
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, demina@phys.unn.ru

Создание ферромагнитных тонких металлических пленок с осью легкого намагничивания, лежащей перпендикулярно направлению роста, является важной задачей спинтроники [1]. Их использование дает возможность снизить диапазон рабочих магнитных полей и получить остаточную намагниченность без внешнего магнитного поля, что может существенно упростить и удешевить производство приборов спинтроники. Перпендикулярная магнитная анизотропия в тонких металлических пленках была продемонстрирована ранее в материалах на основе сплавов CoPt, получаемых методом магнетронного распыления на поверхность MgO [2]. В данной работе был сформирован слой CoPt принципиально новым методом – электронно-лучевым осаждением, и показана возможность создания на его основе ферромагнитного инжектора в спиновых светоизлучающих диодах на основе гетероструктур GaAs/InGaAs с квантовыми ямами.

Ферромагнитная пленка CoPt формировалась методом электронно-лучевого послойного осаждения атомов Co и Pt при температуре осаждения 400-550 °C в условиях высокого вакуума. Состав пленки корректировался за счет изменения толщины слоев Co и Pt в диапазоне 0,3-0,5 нм. Для предотвращения реактивной диффузии Co в приповерхностные слои полупроводника, перед нанесением слоя ферромагнитного материала на поверхность GaAs наносился туннельно-тонкий слой Al₂O₃.

Состав приповерхностной области исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послойным профилированием по глубине за счет ионного распыления материала образца. Показано, что при чередовании 0,3 нм Co и 0,4 нм Pt был получен эквиатомный сплав Co_{0,5}Pt_{0,5}; при чередовании 0,5 нм Co и 0,5 нм Pt – сплав Co_{0,57}Pt_{0,43}; 0,3 нм Co и 0,5 нм Pt – сплав Co_{0,45}Pt_{0,55}. Характеристики намагниченности исследовались на магнетометре с переменным градиентом силы при комнатной температуре. Обнаружено, что при помещении образцов в магнитное поле, перпендикулярное поверхности роста, кривая намагниченности ферромагнитной пленки представляет собой петлю гистерезиса с выходом намагниченности на насыщение в магнитном поле 70 мТл. Показано, что наиболее ярко выраженной перпендикулярной анизотропией намагниченности обладают пленки Co_{0,45}Pt_{0,55}, сформированные при 500 °C. Изменение состава и температуры формирования сплава, вероятно, приводит к образованию зёрен разных фаз CoPt и, соответственно, к частичному развороту оси легкого намагничивания в плоскость пленки.

Остаточная намагниченность слоя Co_{0,45}Pt_{0,55} в диодной структуре на основе GaAs/InGaAs позволила реализовать спиновую инжекцию без приложения магнитного поля, при этом степень циркулярной поляризации составила 1,5 % при 150 К.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (№ 3.285.2014/К, № 8.1054.2014/К) и при поддержке РФФИ (15-02-07824а, 14-07-31280 мол-а).

Литература

1. M. Holub, P. Bhattacharya // J. Phys. D: Appl. Phys., V.40, R179 (2007).
2. Sato, T. Shimatsu, Y. Okazaki et al. // J. Appl. Phys., V.103, P.07E114 (2008).

ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ TlI-Tl₂Se-Tl₂Te

Д.М. Бабанлы¹, С.А. Аскерова², Д.Б. Тагиев¹

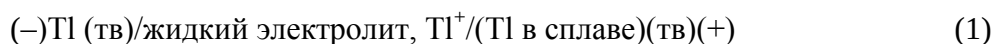
1 Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад.М.Нагиева НАНА, Баку,

2 Бакинский Филиал МГУ им.М.В.Ломоносова, Баку,

пр. Г. Джавида, 113, dunyababanly2012@gmail.com

Халькогалогениды тяжелых *p*-элементов относятся к числу перспективных функциональных материалов электронной техники. Многие из них характеризуются уникальными сочетаниями полупроводниковых, фотоэлектрических, термоэлектрических, магнитных и других свойств и считаются перспективными для практического применения [1, 2]. Как показали недавние исследования [3], некоторые широкозонные халькогалогениды таллия могут быть использованы для определения излучения в рентгеновском и γ -диапазонах.

В работе представлены результаты исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Tl₂Se-Tl₂Te-TlI методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Re-gasus system, платин-платинродиевые термопары), РФА (дифрактометр X-Pert, Philips, CuK α -излучение) и СЭМ (Philips-XL30 FEG), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале температур 300-400 К.

Сплавы для проведения экспериментов получали сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений с последующим гомогенизирующим отжигом при 600 К (800 ч).

Построены некоторые политермические разрезы, изотермические разрезы при 300 и 600К и проекция поверхности ликвидуса. Установлено, что она является квазитройной плоскостью четверной системы Tl-Se-Te-I и не имеет квазибинарных разрезов. Стабильным ниже солидуса является разрез Tl₅Se₂I-Tl₅Te₂I, который характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов (γ -фаза) с тетрагональной структурой типа Tl₅Te₃ (Пр.гр. I4/mcm). Область гомогенности γ -фазы значительно выходит за пределы указанного разреза в сторону боковой системы Tl₂Se-Tl₂Te и образует непрерывную полосу шириной ~25 мол%. Области гомогенности Tl₂Se (α) и Tl₂Te (β), а также гетерогенные области $\alpha+\gamma$, $\beta+\gamma$ и $\alpha+\beta+\gamma$ расположены вдоль граничной системы Tl₂Se-Tl₂Te. Поверхность ликвидуса состоит из четырех полей, отвечающих первичной кристаллизации α -, β - и γ -фаз, а также высокотемпературной модификации TlI. Поля первичной кристаллизации α - и β -фаз расположены вдоль боковой системы Tl₂Se-Tl₂Te в виде узких полос. В системе имеется широкое поле расслаивания двух жидких фаз, обусловленное проникновением соответствующей области граничной системы TlI-Tl₂Te вглубь концентрационного треугольника.

Из данных измерений ЭДС цепей (1) вычислены парциальные термодинамические функции таллия в сплавах и стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии γ -фазы различных составов.

Литература

1. Шевельков А.В. // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
2. Snyder G.J., Toberer E.S. // Nature materials, 2008, v.7, P. 105-114.
3. Johnsen S., Liu Z., Peters J.A. et al. // J. Am.Chem. Soc. 2011, v.133, P.10030-10033.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $\text{YbTe-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$

З.С. Алиев¹, К.Д. Расулова², Г.И. Ибадова², М.Б. Бабанлы¹

1 Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад.М.Нагиева НАНА, Баку,
пр. Г. Джавида, 113, ziyasaliev@gmail.com

2 Бакинский Государственный Университет, Баку, З.Халилова, 23

Теллуриды тяжелых p^2 - и p^3 -элементов, а также многокомпонентные фазы на их основе считаются перспективными матричными фазами для получения новых термоэлектрических материалов [1]. Кроме того, как показывают результаты недавно опубликованных работ, ряд соединений типов $\text{B}_2^{\text{V}}\text{Te}_3$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{Te}_4$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_4^{\text{IV}}\text{Te}_7$ (A^{IV} -Ge, Sn, Pb; B^{V} -Sb, Bi) являются трехмерными топологическими изоляторами и представляют большой интерес в связи с возможностью использования в спинтронике и квантовых компьютерах [2, 3].

В данной работе приведены результаты изучения фазовых равновесий в системе $\text{YbTe-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$. Соединения и сплавы синтезировали из высокочистых элементарных компонентов ампульным методом в условиях вакуума. С целью достижения состояния, максимально близкого к равновесному, литые неомогенизированные сплавы были перетерты в порошок, тщательно перемешены и запрессованы в таблетки, а затем отожжены при 800-1000 К в течение 1000 ч.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинродиевые термодпары), РФА (дифрактометр X-Pert, Philips, CuK_α -излучение) и СЭМ (Philips-XL30 FEG).

Построены Т-х диаграммы боковых систем YbTe-SnTe и $\text{YbTe-Bi}_2\text{Te}_3$, некоторые внутренние политермические сечения, изотермические сечения при 300 и 800К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса ($T \leq 1400\text{K}$).

Установлено, что квазибинарная система YbTe-SnTe характеризуется образованием непрерывного ряда высокотемпературных твердых растворов (α -фаза) с кубической структурой, претерпевающих бинадальный распад при 950 К.

Система $\text{YbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ также квазибинарна и имеет фазовую диаграмму эвтектического типа. По данным СЭМ и РФА образцов, закаленных от 800К, растворимость YbTe в Bi_2Te_3 составляет 10 мол%.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300К (рис.) показывает, что в системе $\text{YbTe-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ образуются ограниченные области твердых растворов на основе исходных соединений. При формировании гетерогенных фазовых областей в субсолидусе доминирующую роль играет α_2 -фаза на основе YbTe , которая находится в коннодной связи со всеми остальными фазами.

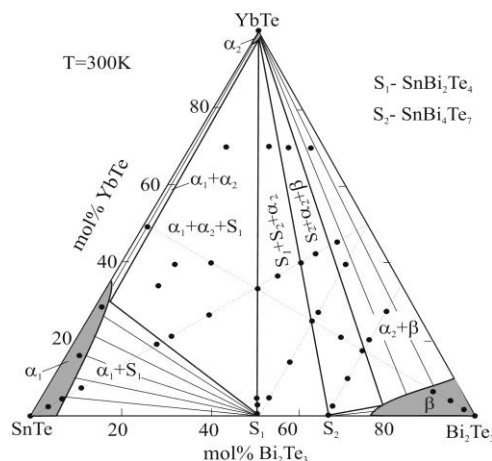


Рис. Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{YbTe-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ при 300К. Точки – составы исследованных сплавов

Литература

1. Шевельков А.В. // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
2. Ereemeev S.V. et al. // Nature Commun., 2012, 3, 635.
3. Aliev Z.S., Ibadova G.I., Tedenac J.-C., Babanly M.B. // J.All.Comp., 2014, v.602, pp.248–254

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$

В.А. Аббасова¹, И.Дж. Алвердиев¹, Ю.А. Юсипов¹, М.Б. Бабанлы²

¹ Гянджинский Государственный Университет, Гянджа, Хатаи, 187

² Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад.М.Нагиева НАНА, Баку,
пр. Г. Джавида, 113, babanlymb@gmail.com

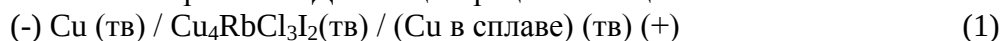
Сложные халькогениды меди и серебра относятся к числу перспективных функциональных материалов, обладающих интересными фотоэлектрическими, оптическими, термоэлектрическими свойствами и ионной проводимостью по катионам $\text{Cu}^+(\text{Ag}^+)$. В системах $\text{A}^{\text{I}}-\text{Ge}-\text{S}$ ($\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu}$, Ag) образуются изоформульные тройные соединения A_8GeS_6 и A_2GeS_3 , что позволяет ожидать образование широких областей твердых растворов по разрезам $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ и $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ (А).

В данной работе изучены фазовые равновесия в системе (А) и на основании полученных результатов разработаны методики синтеза и выращивания монокристаллов твердых растворов на основе тройных соединений.

Для изучения фазовых равновесий были синтезированы исходные бинарные и тройные соединения. Синтез проводили сплавлением стехиометрических количеств соответствующих элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при 800 К в течение 100 ч. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА.

Сплавы системы (А) получали сплавлением исходных соединений также в условиях вакуума при 1200-1300 К, а затем подвергали термическому отжигу при 800 К в течение 500 ч.

Исследования проводили методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинородиевые термпары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



В качестве электролита использовали твердый суперионный проводник $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ с чистой ионной проводимостью по катиону Cu^+ .

На основании полученных экспериментальных данных построены политермические разрезы $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ и $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$, а также изотермические сечения при 300 и 800 К фазовой диаграммы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$.

Показано, что разрез $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ является частично квазизибарным. Между высокотемпературными кубическими модификациями исходных соединений образуется непрерывный ряд твердых растворов, а на основе их низкотемпературных модификаций - широкие области гомогенности. Образование твердых растворов сопровождается понижением температур полиморфных переходов обоих соединений.

Разрез $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ является квазибинарным и тоже характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных сульфидов.

Области гомогенности твердых растворов по разрезам $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ и $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ уточнены методами РФА и ЭДС. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные термодинамические функции меди в сплавах.

Диаграммы твердофазных равновесий системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ при 300 и 800 К состоят из ряда двух- и трехфазных полей с участием твердых растворов на основе вышеуказанных тройных соединений, а также $\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{S}$, Ag_4GeS_4 и GeS_2 .

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Tl}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_x$

Я.И. Джафаров¹, С.А. Исмаилова¹, А.А. Гарибов², М.Б. Бабанлы³

1 Бакинский Государственный Университет, Баку, ул.З.Халилова, 23

2 Институт Радиационных Проблем НАНА, Баку, ул. Б.Вахабзаде, 9

3 Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад.М.Нагиева НАНА,
Баку, пр.Г.Джавида, 113, babanlymb@gmail.com

Халькостибниты таллия относятся к числу важных функциональных материалов, обладающих интересными фотоэлектрическими и акустооптическими свойствами. Некоторые из них представляют интерес как оптические абсорбционные материалы для видимой-инфракрасной области [1, 2]. Соединение Tl_3SbS_3 считается перспективным в качестве детектора ядерного и γ -излучения [3].

Для получения новых многокомпонентных фаз с вышеуказанными свойствами на основе тлио- и селеностибнитов таллия, были изучены фазовые равновесия во взаимной системе $3\text{Tl}_2\text{S}+\text{Sb}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow 3\text{Tl}_2\text{Se}+\text{Sb}_2\text{S}_3$ [4]. Установлено, что данная система характеризуется образованием широких областей анионзамещенных твердых растворов между тройными соединениями – формульными аналогами. В частности, в системе Tl_3SbS_3 - Tl_3SbSe_3 растворимость на основе Tl_3SbS_3 и Tl_3SbSe_3 достигает 8 и 82 мол%.

Данная работа посвящена получению монокристаллов соединений Tl_3SbS_3 , Tl_3SbSe_3 и твердых растворов $\text{Tl}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_x$ методом Бриджмена-Стокбаргера и исследованию их радиационных свойств.

Соединения Tl_3SbS_3 и Tl_3SbSe_3 синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и идентифицировали методами РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинродиевые термопары) и СЭМ (Philips XL-30 FEG).

Лигатуры для выращивания монокристаллов твердых растворов $\text{Tl}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_x$ готовили сплавлением исходных тройных соединений также в условиях вакуума. Монокристаллы конгруэнтно плавящегося соединения Tl_3SbS_3 выращены из расплава стехиометрического состава, а инконгруэнтно плавящегося соединения Tl_3SbSe_3 и твердых растворов $\text{Tl}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_x$ – из раствор-расплавов различных составов. Составы расплавов выбирали исходя из фазовой диаграммы. Монокристалличность полученных образцов контролировали снятием лауэграмм.

В работе также приводятся и обсуждаются результаты исследования радиационных свойств полученных кристаллов.

Литература

1. Estrella V., Nair M.T.S., Nair P.K. Thallium antimony sulfide and thallium bismuth sulfide thin films produced by heating chemically deposited multi-layers // *Semicond.Sci.Tech.*, 2002, v.17, p.1198-1204
2. Syrbu N.N., Dorogan V.V., Nemerenco L.L., Vieru T.S. Optical properties of Tl_3SbS_3 acousto-optic crystals // *Opt.Com.*, 2006, v.259, p.744-750
3. Liu Z., Peters J.A., Sebastian M., Wessels B.W. et al. Characterization of thallium-based ternary semiconductor compounds for radiation detection. / *Proc. SPIE 8507, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIV*, 85070O 2012; <http://dx.doi.org/10.1117/12.928325>.
4. Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Бабанлы М.Б. Взаимная система $3\text{Tl}_2\text{S}+\text{Sb}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow 3\text{Tl}_2\text{Se}+\text{Sb}_2\text{S}_3$ // *Ж. неорган. химии*, 2008, т.53, №1, с.153-159

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $PbX-AgSbX_2-X$ ($X-S, Se$) И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Ш.Г. Мансимова¹, Л.Ф. Машадиева¹, Т.М. Ильяслы¹, М.Б. Бабанлы²

¹ Бакинский Государственный Университет, Баку, З.Халилова, 23

² Институт Катализа и Неорганической Химии им.акад.М.Нагиева НАНА, Баку, пр.Г.Джавида, 113, babanlymb@gmail.com

Одним из путей поиска новых неорганических функциональных материалов является исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах, составленных из известных соединений, обладающих подобными свойствами. Варьирование состава и кристаллической структуры этих веществ открывает широкие возможности для улучшения их прикладных свойств.

В данной работе представлены результаты изучения фазовых равновесий в четверных системах $Ag-Pb-Sb-S(Se)$ по плоскостям $AgSbS_2-PbS-S$ (I) и $AgSbSe_2-PbSe-Se$ (II) и некоторых свойств выявленных в них твердых растворов.

Синтезы исходных соединений и сплавов исследуемых систем проводили сплавлением высокочистых элементарных компонентов в кварцевых ампулах в условиях вакуума ($\sim 10^{-2}$ Па) с последующим ступенчатым термическим отжигом при 700 К (500 ч.) и 380 К (100 ч.).

Отожженные сплавы исследовали методами ДТА (NETZSCH 404 F1 Pegasus system, платин-платинродиевые термопары), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker) и СЭМ (PhilipsXL-30 FEG), а также измерением ЭДС концентрационных цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 , обладающим чистой ионной проводимостью по катиону Ag^+ .

На основании полученных экспериментальных данных построены некоторые политермические сечения, изотермические сечения при 300 К, а также проекции поверхностей ликвидуса систем (I) и (II). Установлено, что эти системы являются квазитройными плоскостями соответствующих четверных систем и имеют фазовые диаграммы с монотектическими и вырожденными эвтектическими равновесиями. Обе системы характеризуются образованием непрерывных рядов высокотемпературных твердых растворов $(PbX)_{1-x}(AgSbX_2)_x$ с примитивной кубической решеткой (γ -фаза), которые находятся в коннодной связи с элементарным халькогеном.

В системе (II) γ -фаза устойчива вплоть до комнатной температуры, а в системе (I) при 650 К происходит ее распад вблизи $AgSbS_2$ с образованием ограниченных твердых растворов на основе низкотемпературной моноклинной модификации этого соединения.

По данным рентгеновского анализа определены параметры кубической решетки γ -фазы, которые практически линейно изменяются с составом в интервалах $5,937 \div 5,651$ Å (система I) и $6,124 \div 5,792$ Å (система II). Из данных измерений ЭДС концентрационных цепей вычислены активность и парциальные молярные термодинамические функции серебра ($\Delta\bar{G}, \Delta\bar{H}, \Delta\bar{S}$) в сплавах в интервале температур $298 \div 400$ К. Анализ изотерм этих функций, особенно, парциальной энтропии, показал их воспроизводимость и высокую чувствительность к изменению состава твердых растворов и фазового состава гетерогенных сплавов.

9. Оптические материалы

Материалы для волоконной оптики

ВЫСОКОЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

А.Н. Гурьянов

ИХВВ РАН, 603950, г.Н.Новгород, ул. Тропинина,49,

e-mail:guryanov@ihps.nnov.ru.

Получение волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла стало одним из главных факторов разработки и внедрения современных систем оптической связи и волоконных лазеров и усилителей. Разработка волоконных световодов с низкими оптическими потерями на основе кварцевого стекла стала возможной благодаря успехам в области химии высокочистых исходных материалов и разработки новых методов получения стекол и световодов на их основе [1]. В качестве исходных материалов используются высокочистые летучие соединения, содержание примесей переходных металлов в которых находится на уровне менее чем 10^{-7} мол %, а примесей водород содержащих веществ менее чем 10^{-6} мол. %. Для получения стекол были разработаны новые методы, основанные на химическом осаждении из газовой фазы. Разработаны волоконные световоды для передачи информации на большие (тысячи километров) расстояния, оптические потери в которых определяются только фундаментальными механизмами.

Вторым ярким достижением современной квантовой электроники, волоконной оптики и химии высокочистых веществ являются волоконные лазеры. Одним из основных элементов волоконного лазера является специальный световод с малыми оптическими потерями. Волоконные лазеры обладают целым рядом преимуществ, которые позволяют их использовать наравне с традиционными твердотельными и газовыми лазерами, а в некоторых случаях заменить их.

Исследования по получению световодов для волоконных лазеров и усилителей проводятся в двух направлениях: разработка одномодовых световодов на основе кварцевого стекла с высокой концентрацией легирующих добавок для ВКР-усилителей и лазеров и разработка волоконных световодов на основе кварцевого стекла, легированного различными активными добавками (Er, Nd, Yb, Tm, Bi и др.).

В настоящее время большой интерес проявляется к волоконным лазерам и усилителям, работающим на явлении вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР-лазеры и усилители). К волоконным световодам для ВКР-лазеров и усилителей предъявляется ряд требований таких, как высокие концентрации легирующих добавок, высокие значения разности показателей преломления (Δn) и низкие оптические потери.

Для легирования кварцевого стекла используются оксиды германия и фосфора. Исследования оптических потерь в полученных световодах показали, что они резко увеличиваются с повышением концентрации легирующей добавки в сердцевине световода. В результате комплексного исследования оптических характеристик полученных стекол и волоконных световодов из них было установлено, что избыточные потери, возникающие в одномодовых световодах с высоким содержанием либо оксида германия, либо оксида фосфора в сердцевине, обусловлены аномальным рассеянием света.

Это рассеяние было обусловлено неоднородным распределением легирующих добавок в центральной области световода и на флуктуациях границы сердцевины и отражающей оболочки. Разработанные и реализованные методы устранения аномального рассеяния позволили изготовить одномодовые световоды с рекордными концентрациями P_2O_5 (12-15 мол. %) и GeO_2 (25-30 мол. %) и низкими (~ 1 дБ/км) оптическими потерями, не имеющие зарубежных аналогов. Эти световоды обеспечивают генерацию излучения практически на любой заданной длине волны от 0,9 до 2,2 мкм и с успехом были использованы в различных конструкциях ВКР лазеров и усилителей.

Второе направление заключалось в разработке активных волоконных световодов. В качестве активных добавок используются Er, Yb, Nd, Tm, Bi и др. Первый волоконный лазер был создан Снитцером в 1961 году [2]. В качестве активного элемента лазера использовался стеклянный волоконный световод, содержащий ионы неодима. Однако в то время это направление не получило развития из-за отсутствия высокоэффективных источников накачки. Кроме того волоконные световоды имели высокий уровень оптических потерь. Развитие технологии волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла с предельно низкими оптическими потерями и полупроводниковых источников накачки позволило вернуться к идее волоконных лазеров на качественно новом уровне. Начало бурного развития этого направления относится к 80-м годам прошлого столетия. К этому времени были разработаны волоконные световоды на основе высокочистого кварцевого стекла, легированного оксидом эрбия, которые нашли применение в системах связи в качестве волоконных усилителей сигнала в диапазоне длин волн 1,53-1,56 мкм [3].

Отсутствие у редкоземельных элементов летучих соединений потребовало разработки новых и модернизации существующих методов получения световодов для волоконных лазеров. Кроме того в области прозрачности кварцевого стекла у РЗЭ отсутствует люминесценция короче 900 нм и в диапазоне 1180-1500 нм. Поэтому возникла необходимость в поиске новых активных добавок. Свойства активных добавок также сильно зависят от состава стекла сердцевины.

Разработанные технологии и подбор материалов позволили создать световоды на основе высокочистого кварцевого стекла для высокоэффективных волоконных лазеров и усилителей, работающих в широком диапазоне длин волн.

Литература

1. Г.Г. Девярых, А.Н. Гурьянов, Получение волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла методом внутреннего осаждения, *Высокочистые вещества*, 1990, № 4, с. 18-32.
2. Snitzer E., Proposed fiber cavities for optical lasers, *J. Appl. Phys.*, 1961, v.32, pp 36-39.
3. S.B. Pool, D.N. Payne and M.E. Fermann, Fabrication of low-loss optical fibers containing rare-earth ions, *Electr. Lett.*, 1985, V.27, pp.737-738.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И СВОЙСТВА АКТИВНЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 , F ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.Н. Гурьянов¹, М.М. Бубнов², Д.С. Лунатов¹, М.Е. Лихачев²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород
603950, Тропинина 49, lidenis@yandex.ru

¹Научный центр волоконной оптики РАН, Москва 119333, Вавилова 38

Для создания мощных одномодовых источников излучения требуются активные световоды с высоким порогом нелинейных эффектов, имеющих Δn 0.001-0.002 и высокую концентрацию РЗЭ (1-4 мас.%). В качестве материала сердцевины таких световодов было выбрана алюмофосфоросиликатная матрица.

Заготовки световодов получают MCVD методом, легирование кварцевого стекла всеми добавками осуществляется из газовой фазы. Осаждение стекла сердцевины осуществлялось 2 методами: стандартной MCVD методикой и осаждением пористого слоя стекла Al_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 , с последующей его пропиткой оксидами РЗЭ из газовой фазы и сплавлением в прозрачное стекло.

Исследован процесс газофазного легирования алюмофосфоросиликатного стекла Er_2O_3 с использованием трис(дипивалоилметаната) эрбия ($\text{Er}(\text{thd})_3$). Установлено влияние состава алюмофосфоросиликатного стекла на степень вхождения Er_2O_3 . Проведены исследования по влиянию температуры и эффективности термофореза на состав и однородность стекла сердцевины по длине и сечению преформы.

На основе разработанных световодов были созданы эрбиевые волоконный лазер (7,5 Вт) и усилитель (7,2 Вт) с рекордной эффективностью 35 % и 31 % соответственно, (относительно поглощенной мощности) с накачкой в оболочку, с использованием дешевых и доступных многомодовых диодов на 980 нм. Создан мощный импульсный итербиевый конусный усилитель пикосекундной длительности с рекордной выходной мощностью 500 кВт без развития нелинейных эффектов.

Максимальная концентрация РЗЭ в алюмофосфоросиликатном стекле составляет 2 мас.% при Δn 0,002. Проведены исследования по введению в алюмофосфоросиликатную матрицу F и B_2O_3 с целью снижения показателя преломления стекла сердцевины и увеличения содержания активной добавки свыше 2 мас. % и сохранении Δn не более 0,002.

Обнаружено, в размягченных $\text{F-Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ стеклах протекают реакции взаимодействия фосфора со фтором с образованием газообразных продуктов, что приводит к образованию пузырей в стекле сердцевины и высоким оптическим потерям в световодах. Дополнительное легирование $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ стекол B_2O_3 эффективно снижает показатель преломления многокомпонентного стекла.

Проведены сравнительные исследования показателя преломления, оптических потерь, спектров поглощения и люминесценции ионов Yb^{3+} , устойчивости к фотопотемнению высоколегированных Yb_2O_3 световодов на основе алюмофосфоросиликатной и бороалюмофосфоросиликатной матрицы. Обнаружены усилительные свойства данных световодов, определяемые соотношением концентраций Yb_2O_3 , Al_2O_3 и P_2O_5 . Добавка B_2O_3 оказывает существенное влияние только на показатель преломления многокомпонентного стекла и не влияет на спектральный диапазон работы итербиевых волоконных лазеров и усилителей (900-1100 нм).

ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ, РАБОТАЮЩИХ В ДИАПАЗОНЕ 1600-1800 НМ

Алышев С.В.¹, Афанасьев Ф.В.², Фирстов С.В.¹, Хопин В.Ф.², Гурьянов А.Н.²,
Дианов Е.М.¹

- 1 – Научный центр волоконной оптики РАН, г. Москва, ул. Вавилова, 38; E-mail sergei_firstov@mail.ru.
- 2 – Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, E-mail khopin@ihps.nnov.ru.

Лазеры с использованием волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла, легированного ионами редкоземельных элементов нашли широкое применение в технике. Длины волн генерации таких лазеров охватывают почти всю область прозрачности кварцевого стекла. Представляет значительный практический интерес область длин волн 1600-1800 нм, где отсутствуют эффективные лазеры.

В последнее время показано, что световоды, легированные висмутом, могут быть использованы как активная среда для лазеров, работающих в области 1140-1550 нм [1]. Данное сообщение посвящено разработке методики получения легированных висмутом световодов для лазеров, излучающих в спектральном диапазоне 1600-1800 нм.

В работе приведены результаты исследований по получению световодов на основе кварцевого стекла с сердцевиной из силикогерманатного стекла, легированного висмутом. В процессе исследований было выбрано исходное летучее соединение висмута, разработана методика введения висмута в стекло из газовой фазы (рис. 1), оптимизирована методика получения заготовок волоконных световодов с высокой концентрацией оксида германия в сердцевине и определена его минимально допустимая концентрация. Световоды, полученные в процессе исследования, были использованы в НЦВО РАН для создания семейства лазеров, работающих в диапазоне 1625-1775 нм с эффективностью до 30 % (рис. 2).

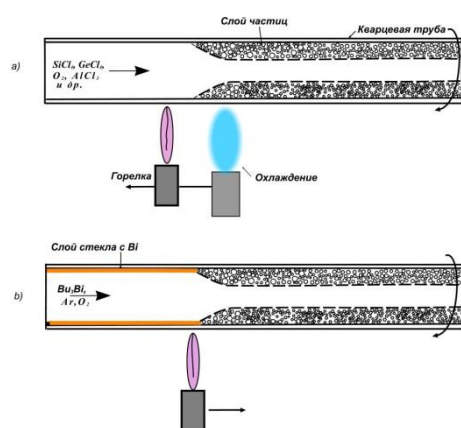


Рис. 1. Схема двухстадийного процесса получения заготовок световодов при газофазном введении висмута в сердцевину заготовки световода.

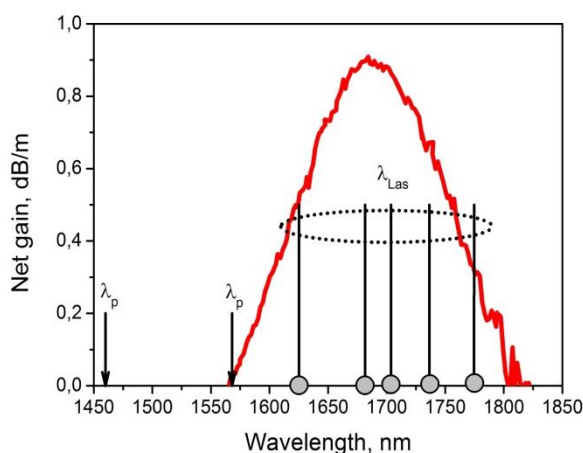


Рис. 2. Спектр усиления и длины волн лазерной генерации в диапазоне 1600-1800 нм. Стрелки – длины волн накачки, серые точки – длины волн генерации.

Литература

1. A. Bufetov et al., "Bi-doped optical fibers and fiber lasers," IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, vol. 20, no.5, p. 1 (2014).

КАЛИБРОВКА ОПОРНЫХ КВАРЦЕВЫХ ТРУБ В MCVD ПРОЦЕССЕ МЕТОДОМ РАЗДУТИЯ С ТЕРМООПТИЧЕСКИМ МОНИТОРИНГОМ

А.Ю. Кулеш^{1,2}, М.А. Ероньян¹, И.К. Мешковский², П.В. Безбородкин¹

¹ ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36, к. 1, E-mail: eronyan@mail.ru

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, E-mail: parkur89@yandex.ru

Представлены результаты по снижению окружной разнотолщинности опорных кварцевых труб методом их одностороннего раздутия в MCVD технологии изготовления световодов. Контроль толщины стенки осуществляется термо-оптическим методом, основанном на измерении оптическим пирометром температуры вращающейся трубки в процессе ее нагрева перемещающейся газовой горелкой.

От уровня стабильности геометрических параметров опорных труб существенно зависит стабильность параметров световода, особенно его внутренней структуры. Колебание толщины стенки опорной кварцевой трубы (ОКТ) может привести к осевым и радиальным нарушениям тепловых полей при её нагреве сканирующей горелкой. Наиболее важным требованием в части геометрических параметров ОКТ является стабильность толщины стенки трубки по ее окружности. Окружная разнотолщинность ОКТ приводит к нарушению ее прямолинейности и осесимметрии внутренней структуры световодов.

Цель настоящей работы заключалась в снижении окружной разнотолщинности кварцевых труб с возможностью ее мониторинга на тепломеханическом станке MCVD технологии световодов.

Для эксперимента использовали ОКТ из кварцевого стекла с наружным диаметром 20 мм, толщиной стенки 2 мм с окружной разнотолщинностью 0,1 мм. Нагрев трубы осуществляли с помощью кислородно-водородной горелки. Температуру ОКТ определяли оптическим инфракрасным пирометром.

Контроль распределения толщины стенки по окружности ОКТ осуществляли термо-оптическим методом. Для этого оптическим пирометром, перемещающимся совместно с горелкой с постоянной скоростью, измеряли температуру трубы, вращающейся со скоростью 5 об/мин. Расход горелочных газов стабилизировали на уровне 2 %. По мере движения горелки записывали синусоидальное изменение температуры во времени. Амплитуда колебания температуры была пропорциональна величине разнотолщинности ОКТ.

Калибровку трубы осуществляли методом одностороннего ее раздутия. При этом труба располагалась толстой стенкой к горелке, которая перемещалась с постоянной скоростью. Этот процесс производили без вращения трубы при внутреннем избыточном давлении порядка 10 мм водного столба. Мониторинг показал возможность снижения окружной разнотолщинности ОКТ с 0,1 до 0,03 мм.

Настоящая работа выполнена в НИУ ИТМО при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 02.G25.31.0044).

НАНЕСЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА КВАРЦЕВЫЕ ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ С МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ОБОЛОЧКОЙ

А.С. Пасишник, В.С. Шевандин

ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36, к. 1,
E-mail: a.pasishnik@gmail.com

Разработана технология герметичного металлического (оловянного) покрытия применительно к одномодовым световодам с большой сердцевиной (диаметром более 10 мкм) и микроструктурированной светоотражающей оболочкой.

Проанализированы теплофизические аспекты нанесения оловянного покрытия на световоды указанного типа. В качестве объекта исследования использовались оптические волокна с сердцевиной диаметром от 20 до 35 мкм, смещенной на шаг структуры относительно центра световода, и повышенным содержанием воздуха в оболочке. Выбор конструкции световода был обусловлен стремлением к созданию одномодового оптического элемента с расширенным рабочим спектральным диапазоном и пониженной чувствительностью излучения основной моды к микроизгибам.

Оловянное покрытие формировалось на световодах в процессе их вытягивания методом «намораживания». Сущность метода заключается в создании условий нестационарного теплообмена, вследствие которого происходит кристаллизация металлического покрытия на поверхности световода.

Установлено, что при варьировании толщины конструкционной оболочки из кварцевого стекла, окружающей микроструктурированную, изменяется качество покрытия. В частности, при толщине конструкционной оболочки порядка 50 мкм на поверхности оловянного покрытия наблюдались блестки, которые не регистрировались приборами контроля диаметра покрытия, но фиксировались визуально. Увеличение толщины конструкционной оболочки в пределах от 60 до 90 мкм способствовало получению равномерного покрытия.

Объяснение данному явлению было дано на основе анализа нестационарной теплопроводности в бесконечном по длине цилиндре [1]. В соответствии с расчетом, нанесение бездефектного покрытия возможно при равномерном распределении температуры по радиусу световода, что в волокнах рассматриваемого класса не может быть достигнуто из-за наличия воздушных полостей. Однако в эксперименте было обнаружено, что толщины конструкционной оболочки более 60 мкм достаточно для получения покрытия без блесток.

Измерение оптических потерь в световодах с «тяжелым» оловянным покрытием и сравнение результата с потерями излучения в аналогах с «мягким» однослойным эпоксикарилатным покрытием показало, что для волокон первого типа характерны увеличение затухания в длинноволновой области спектра приблизительно на 10 дБ/км и сужение рабочего спектрального диапазона со стороны коротковолновой части на 100 нм, обусловленное чувствительностью основной моды к микроизгибам световодно-го тракта в области ее неустойчивого распространения.

Изготовленные световоды продемонстрировали не имеющий аналогов результат по прочности, пройдя тест с 1 % удлинением по всей длине отрезками по 20 и 50 м.

Литература

1. Лыков А.В. Основы теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

П.Ф. Капайкин^{1,2}, М.Ю. Салганский³

¹ Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, ул. Вавилова 38, kpf@fo.gpi.ru

² Институт физики и химии МГУ им. Н.П. Огарева, Саранск

³ Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Н. Новгород.

При работе в условиях повышенного уровня радиации в сетке кварцевого стекла волоконного световода (ВС) происходит разрыв связей и образование радиационных центров окраски (РЦО), которые поглощают световой сигнал, распространяющийся по световоду. Данное явление вызывает дополнительное радиационно-наведенное поглощение света (РНП). Поэтому для ряда применений (атомная энергетика, космос, авиация и т. д.) необходимы специальные радиационно-стойкие световоды (РСС) в которых эффект РНП минимизирован или полностью подавлен.

Мировыми рекордсменами радиационной стойкости в ближнем ИК-диапазоне в коммуникационных окнах на 1,31-1,55 мкм являются ВС со фторированной сердцевиной [1]. Заготовки таких световодов изготавливаются по технологии PCVD [2], или при последовательном применении двух технологий: технологии VAD для синтеза сердцевины, и технологии OVD для синтеза оболочки [3]. Наши недавние исследования показали, что кварцевые световоды, изготовленные методом MCVD, в которых при синтезе сердцевины создавался существенный избыток кислорода над тетрахлоридом кремния в парогазовой смеси, не уступают по радиационной стойкости фторированным световодам [4].

В данной работе было проведено сравнение радиационной стойкости лабораторных образцов ВС, изготовленных в ИХВВ РАН совместно с НЦВО РАН [5] с некоторыми зарубежными коммерческими аналогами ВС. Исследования проводились в спектральном интервале 1,1 – 1,7 мкм в процессе γ -облучения до дозы 94 кГр (мощность дозы 8,7 Гр/с). Световоды облучались в течение 180 минут, а в течение 30 минут после завершения облучения измерялись наведенные потери при релаксации. В результате прямого сравнительного эксперимента было выявлено, что световоды ИХВВ-НЦВО РАН в 6-8 раз превосходят по радиационной стойкости световоды зарубежной фирмы «J-fiber» в диапазоне длин волн 1,1-1,7 мкм при максимальной поглощенной дозе 94 кГр.

Литература

1. Wijnands Th. et al., IEEE Transactions on Nuclear Science, **55**, 2216-2222 (2008).
2. Matthijsse P. et al., US Patent 7689093 B2, 30.03.2010.
3. Aikawa K. et al., US Patent 7440673 B2, 21.10.2008.
4. Tomashuk, A. L. et al., “Enhanced radiation resistance of silica optical fibers fabricated in high O₂ excess conditions,” J. Lightwave Technol. **32**(2), 213-219 (2014).

МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ИЗЛУЧЕНИЯ В КВАРЦЕВЫХ ОДНОМОДОВЫХ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СВЕТОВОДАХ С БОЛЬШОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ

В.В. Демидов, А.В. Комаров, Е.В. Тер-Нерсисянц, А.В. Хохлов, В.С. Шевандин
ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36, к. 1,
E-mail: vovecc@mail.ru

Описаны технологические приемы снижения потерь излучения в одномодовых микроструктурированных световодах с большой сердцевинной до значений в несколько дБ/км в ближней инфракрасной области спектра.

В силу особенностей технологии изготовления (сборка системы из кварцевых капилляров и микроштабиков в опорной трубе), а также исходя из конструктивных соображений, связанных с наличием дополнительной оболочки из кварцевого стекла, микроструктурированные световоды характеризуются более высокими в сравнении с аналогами, полученными по технологии газофазного синтеза, средними значениями коэффициента затухания излучения в ближней инфракрасной области спектра, что существенно ограничивает их потенциал для использования в системах передачи и обработки информации.

Целью настоящей работы был поиск таких технологических условий, в которых затухание излучения в микроструктурированных световодах определенного типа было бы минимальным.

В качестве объекта исследования использовались одномодовые волокна с большой (диаметром до 35 мкм) сердцевинной и высокой степенью содержания воздуха в светоотражающей оболочке, гарантирующей незначительное вытекание мощности основной моды в располагающуюся на границе с внешним защитным покрытием конструкционную оболочку (на уровне 10^{-3} дБ/км на длине волны $\lambda = 1550$ нм).

Опытами по исследованию влияния температуры вытягивания капилляров и микроштабиков на величину затухания распространяющегося по ним излучения были выявлены основные физические причины, возникающие при изготовлении упомянутых микроэлементов. На последующих стадиях технологического процесса они могут приводить к неконтролируемому возрастанию фонового уровня затухания излучения в микроструктурированных световодах до значений, исключающих практическую целесообразность эксплуатации их даже в сравнительно коротких длинах (речь идет о нескольких десятках метров). Оказалось, что снижение величины оптических потерь в микроэлементах достигается огневой полировкой исходных труб и штабиков, выбором температурного режима вытягивания, а также предварительным отбором материалов по качеству кварцевого стекла.

Было установлено, что не менее важное значение для решения поставленной цели имеет очистка наружных поверхностей капилляров и микроштабиков от механических примесей с использованием полярных и неполярных растворителей, а также проведение операции по совмещению микроэлементов в композицию требуемой геометрической конфигурации внутри помещения с максимальной концентрацией пылевидных частиц размером 5 мкм менее 3000 в одном кубическом метре.

Указанные меры позволяют снизить величину потерь излучения в одномодовых микроструктурированных световодах с большой сердцевинной до значений в несколько дБ/км в ближней инфракрасной области спектра.

ДЫРЧАТЫЕ ВОЛОКНА С НАРУШЕННОЙ СИММЕТРИЕЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМАХ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХ МОЩНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

В.В. Демидов, В.С. Шевандин

ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36, к. 1,
E-mail: vovecc@mail.ru

Акцентированный интерес исследователей к созданию одномодовых световодов с большой сердцевиной (по принятой терминологии, размер которой превышает 10 мкм) продиктован возрастающей потребностью стратегически важных отраслей промышленности в надежных и высокоэффективных средствах передачи мощных световых потоков технологических лазеров с минимальными нелинейно-оптическими искажениями и высоким порогом разрушения материала.

В последние годы в качестве альтернативы технологии монолитных структур для увеличения размеров сердцевины одномодового световода до значений порядка 100 мкм рассматривается технология оптических волокон с дырчатой светоотражающей оболочкой, или микроструктурированных. Столь существенное увеличение диаметра световедущей сердцевины при сохранении режима распространения основной моды с качеством выходного излучения, близким к дифракционно-ограниченному, достигается за счет дискриминации мод высшего порядка, что, однако, на практике может быть значительно затруднено.

Целью настоящей работы был поиск путей оптимизации конструкции дырчатого световода на основе нелегированного кварцевого стекла с большой сердцевиной, использующего дискриминацию мод для достижения устойчивого одномодового режима передачи излучения.

Для решения поставленной цели была разработана оригинальная концепция световода с нарушенной симметрией структуры (рис. 1, б), в соответствии с которой в дальнейшем были получены экспериментальные образцы волокон. Размер сердцевины варьировался в волокнах от 50 до 100 мкм.

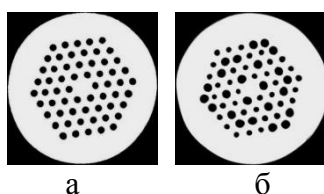


Рис. 1. Дырчатые световоды с симметрией вращения 6-го (а) и 3-го (б) порядков

С привлечением теоретической модели и результатов исследования модового состава излучения в волокнах с различными геометрическими параметрами было обнаружено, что способ формирования структуры отражающей оболочки дырчатого световода набором отверстий большого и малого диаметра в конфигурации симметрии вращения 3-го порядка инициирует процесс пространственного расщепления поля высшей моды на три доли, усиливающийся при увеличении соотношения размеров отверстий. Это способствует делокализации упомянутой моды за пределы сердцевины и, соответственно, установлению одномодового режима распространения излучения вне зависимости от условий эксплуатации волокон (световод распрямлен или намотан на транспортировочную катушку).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОФАЗЫ β -Ga₂O₃ В СЕРДЦЕВИНЕ ГАЛЛИЙСИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ

А.Н. Абрамов¹, А.Н. Гурьянов¹, М.В. Яшков¹, Л.Д. Исхакова², В.В. Колташев²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород.

² Научный центр волоконной оптики РАН, Москва.

E-mail: abramovan84@mail.ru

Проведено исследование оптических и структурных свойств волоконных световодов (ВС) с сердцевинной из галлийсиликатного стекла, легированного ионами хрома с перспективой создания на их основе перестраиваемых лазеров и широкополосных усилителей, работающих в диапазоне длин волн 600 - 900 нм. Учитывая низкий квантовый выход люминесценции ионов переходных металлов в силикатных стеклах представляет большой интерес получить Cr³⁺ в стеклообразной матрице в кристаллическом окружении. Один из возможных способов формирования кристаллической фазы в стекле - температурная обработка образцов при температуре выше температуры стеклования.

С целью поиска наиболее оптимального состава стекла сердцевинны ВС для выделения кристаллической фазы было исследовано несколько матриц:

- SiO₂-Ga₂O₃:Cr³⁺
- SiO₂-Ga₂O₃-TiO₂:Cr³⁺
- SiO₂-Ga₂O₃-Al₂O₃:Cr³⁺
- SiO₂-Ga₂O₃-Al₂O₃-TiO₂:Cr³⁺.

Дополнительное легирование оксидом алюминия не являлось обязательным, и апробировалось для уменьшения оптических потерь волоконных световодов. Добавка TiO₂ использовалась как нуклеатор для более эффективного выделения кристаллической фазы.

Определение температур стеклования и кристаллизации стекол методом дифференциально-сканирующей калориметрии в силу малого теплового эффекта (объект исследования – сердцевина заготовки волоконного световода) на термоаналитических кривых имеет неявный вид. Поэтому подбор режимов температурного отжига образцов осуществлялся экспериментально и на основе литературных данных.

Показано, что тепловая обработка образцов ВС приводит к сильному увеличению интенсивности люминесценции (~2-3 порядка) по сравнению с исходными. Измеренные спектры люминесценции образцов ВС отчетливо демонстрируют сильную зависимость интенсивности люминесценции от температуры и времени отжига. Установлено, что изменение температуры отжига приводит к изменению формы спектра, а увеличение времени отжига приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Наибольшую интенсивность люминесценции показали ВС с добавкой нуклеатора (TiO₂).

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что высокотемпературная обработка приводит к образованию кристаллической фазы β -Ga₂O₃ в сердцевине ВС, а методом рентгенофазового анализа подтверждено образование кристаллической фазы β -Ga₂O₃ в сердцевине заготовки ВС.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА И ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Nd В ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ MCVD

*М.В. Яшков¹, А.Н. Абрамов¹, Н.Н. Вечканов¹, А.Н. Гурьянов¹, , Алышев С.В.², ,
Филлиповский Д.В.², Фирстова Е.Г.², Мелькумов М.А.²*

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород.

² Научный центр волоконной оптики РАН, Москва.

E-mail: yashkovmv@yandex.ru

В работе проведено исследование влияния концентрации ионов неодима в стеклах составов P_2O_5 - SiO_2 (ФС), Al_2O_3 - SiO_2 (АС), P_2O_5 - Al_2O_3 - SiO_2 (ФАС), изготовленных методом MCVD, на квантовый выход люминесценции и время жизни ионов Nd^{3+} в состоянии $^4F_{3/2}$. Для измерения квантового выхода использовалась интегрирующая сфера. Возбуждение осуществлялось лазерным диодом на 808 нм. Длительность импульса возбуждения варьировалась в пределах 1-100 мкс. Результаты измерений квантового выхода и времени жизни в зависимости от состава стекла и концентрации неодима представлены на рис. 1. Наибольший спад времени жизни наблюдался в ФС световодах (~ в 4 раза), затем следуют ФАС световоды (~3 раза) и в АС световодах (~2.2 раза) при 40 дБ/м на 1580 нм, что соответствует примерно 4 вес% Nd.

Установлено, что с ростом концентрации ионов Nd квантовый выход люминесценции падает быстрее, чем снижается время жизни. Так, для АС стекол отличие в скоростях снижения квантового выхода и времени жизни составляет ~1,5 раза, для ФАС в ~2 раз и для ФС в ~2,9 раза. Возможным объяснением такого отличия в поведении квантового выхода люминесценции и времени жизни от концентрации Nd может быть образование пар активных ионов, связанное с явлением кластеризации. В таких парах процесс кросс-релаксации, приводящий к потере кванта энергии, происходит на несколько порядков быстрее, чем при гомогенном распределении ионов Nd в сетке стекла, и не наблюдается в наших экспериментах из-за недостаточно короткого времени возбуждения и скорости работы фотоприемника. На основе данных по квантовому выходу и времени жизни, оценка доли ионов Nd в парах при концентрации 4 вес % составляет от 35% в АС световодах и до ~75 % в ФС световодах.

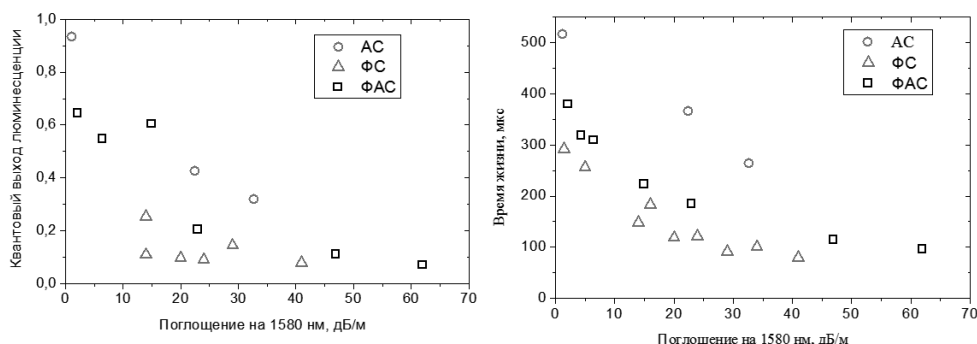


Рис. 1 Зависимость квантового выхода люминесценции и времени жизни ионов Nd^{3+} от поглощения на 1580 нм в матрицах различного состава.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ, МЕТОДОМ MCVD

Ф.В. Афанасьев, В.Ф. Хопин

1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д.49, khopin@ihps.nnov.ru

Среди большого разнообразия составов кислородных стёкол, легированных висмутом, стекла состава $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ обладают рядом преимуществ, а именно: более низкими оптическими потерями в диапазоне 1-1.3 мкм, наличием более широкополосной люминесценции с центром на 1.3 мкм [1], по сравнению с другими стёклами.

Цель данной работы заключается в получении фосфорогерманосиликатных (ФГС) стёкол, легированных висмутом методом MCVD, используя в качестве исходного соединения BiBr_3 , и определении оптимальной концентрации оксида висмута в сердцевине материала, обладающего высокой интенсивностью люминесценции и низкими оптическими потерями.

Образцы высокочистых стёкол системы $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, легированных висмутом, были получены по стандартной MCVD технологии [2]. В качестве изменяемого параметра при получении заготовок была выбрана относительная концентрация трибромидов (ОСЧ) в исходной парогазовой смеси. Подача висмута в сердцевину контролировалась потоком инертного газа (аргона, СВЧ) через термостатируемую ампулу, содержащую трибромид висмута. Из полученных заготовок были вытянуты световоды.

Концентрация каждого из компонентов стёкол определялась методом масс-спектро스코пии. Измерение распределения легирующей добавки по длине заготовок осуществлялось на специальном приборе с накачкой от лазерного диода на 800 нм. Спектры поглощения световодов ($L \sim 150\text{-}200$ метров), вытянутых из заготовок, были измерены в диапазоне длин волн 800-1700 нм.

Разработана методика получения высокочистых стёкол системы $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ и световодов на их основе, легированных висмутом, изготовленных по MCVD технологии, используя в качестве прекурсора трибромид висмута. Результаты указывают на то, что увеличение концентрации висмута в сердцевинах световодов приводит быстрому росту оптических потерь в диапазоне 400-1600 нм (полосы 450, 700 и 900-1400 нм). Основываясь на термодинамическом расчёте, состав висмутового активного центра может состоять из BiO , Bi и Bi_2 (которые при температурах MCVD процесса наиболее стабильны) или продуктов их взаимодействия между собой. Показано, что для получения стёкол системы $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}$ с низкими оптическими потерями и активными ИК-центрами необходимо введение висмута порядка (0,1-0,2 мас. %).

Литература

1. В. Ф. Хопин, И. А. Буфетов и др. Висмутовые волоконные лазеры и усилители, работающие в области 1.3 мкм, «Квантовая электроника», **38**, №7, (2008).
2. Nagel S. R., MacChesney J. B. and Walker K. L. An Overview of the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process and Performance // IEEE Transactions on microwave theory and techniques, Vol. MTT-30, No. 4, April 1982.

ВЫСОКОЧИСТЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ УСТРОЙСТВ

*А.А.Аккузина, И.В.Тайдаков, Р.И.Аветисов, Е.Н.Можжевитина, А.В.Хомяков,
А.Д.Дворецкий, И.Х.Аветисов*

ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,
г. Москва, Миусская площадь, 9, akkuzina@yandex.ru.

Органические электролюминофоры на основе металлокомплексных соединений, используемые в светоизлучающих устройствах [1], являются молекулярными кристаллами. Им, как и любым кристаллам, свойственна строгая периодичность в расположении частиц, составляющих кристаллическую решётку. По этой причине можно предположить, что на них распространяются термодинамические закономерности, характерные для кристаллов неорганических веществ [2]. Однако до настоящего времени явление нестехиометрии, присущее неорганическим кристаллам, не обсуждалось применительно к кристаллическим фазам на основе органических металлокомплексных соединений.

В работе было исследовано влияние условий синтеза на структурные и люминесцентные характеристики три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3), органического люминофора зеленого цвета свечения. Высокочистый кристаллический Alq_3 (99,998 мас. %), полученный в условиях конгруэнтной сублимации, выдерживали при $T=\text{const}$ в парах 8-оксихинолина (Hq). Обнаружено, что отжиг в парах лигандообразующего соединения приводит к снижению температуры полиморфного перехода $\alpha \rightarrow \delta$ и уменьшению температуры плавления относительно исходного препарата Alq_3 [3]. Спектры фотолюминесценции образцов, термически обработанных при $T=580\text{ K}$, в зависимости от давления паров 8-оксихинолина (P_{Hq}) смещаются от 518 нм при $P_{\text{Hq}}=0.2$ торр до 507 нм при $P_{\text{Hq}}=0.8$ Торр с постепенным снижением интенсивности фотолюминесценции.

Рентгеноструктурный анализ показал, что параметры решетки кристаллов Alq_3 , выращенных в парах Hq , значительно отличаются от параметров решетки Alq_3 , полученных при той же температуре под вакуумом. Объем элементарной ячейки при этом увеличивается от $1046.27(18)\text{ \AA}^3$ до $1048.31(16)\text{ \AA}^3$, а рентгенографическая плотность уменьшается от 1.458 г/см^3 до 1.455 г/см^3 .

Эти наблюдения могут говорить о возникновении дефектов в кристаллической решетке три-(8-оксихинолята) алюминия и тем самым являться доказательством существования нестехиометрии в органических кристаллических веществах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-13-01074.

Литература

1. S.Franky, in: S.Franky (Ed.), Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications, Taylorand Francis Group, Boca Raton, 2010.
2. Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высшая школа, 1998. 352 с.
3. Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Полиморфизм три-(8-оксихинолятов) алюминия, галлия, индия // Доклады Академии наук. 2014. Т. 454. № 2. С.178–180

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ

А.А. Пыненков¹, К.Н. Ницев¹, С.В. Фирстов²

1) Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск

2) Научный центр волоконной оптики РАН, Москва

E-mail: alekspyn@yandex.ru

Широкие полосы поглощения и люминесценции висмутовых активных центров (ВАЦ) делают висмутсодержащие стекла привлекательными для получения лазерной генерации и оптического усиления в диапазоне 1100-1600 нм. Для получения стекол с заданными спектрально-люминесцентными свойствами необходимы технологии синтеза, позволяющие контролируемым образом создавать в сетке стекла однотипные ВАЦ.

С целью установления физической природы ВАЦ в германатном стекле, активированном оксидом висмута (1,0 мол.%), нами исследовалось влияние на спектры поглощения стекла:

- оксида церия, вводимого в качестве окислителя (до 4 мол.%),
- температуры синтеза (1500-1650°C), как восстановительного фактора.

Установлено, что увеличение концентрации оксида церия в стекле, приводит к монотонному снижению пиков поглощения активных центров, а также фонового поглощения. Показано, что уровень фона в спектре поглощения стекла спадает медленнее, чем поглощение активных центров на длине волны 500 нм. Из полученных экспериментальных данных найдено эмпирическое соотношение:

$\frac{\alpha_{\text{peak}}^{500}}{\alpha_{\text{peak}}^{700}} \approx \frac{\alpha_{\text{bg}}^{500}}{\alpha_{\text{bg}}^{700}} \approx \text{const}$, ко-

торое, на наш взгляд, указывает на принадлежность полос поглощения на 500 и 700 нм одному типу ВАЦ, а также свидетельствует об одинаковой природе фонового поглощения на 500 и 700 нм. Получены зависимости пиковых значений поглощения активных центров и фонового поглощения от температуры синтеза стекол. Показано, что повышение температуры синтеза стекла выше 1600 °C приводит к резкому возрастанию фонового поглощения, тогда как уровень поглощения активных центров практически не меняется.

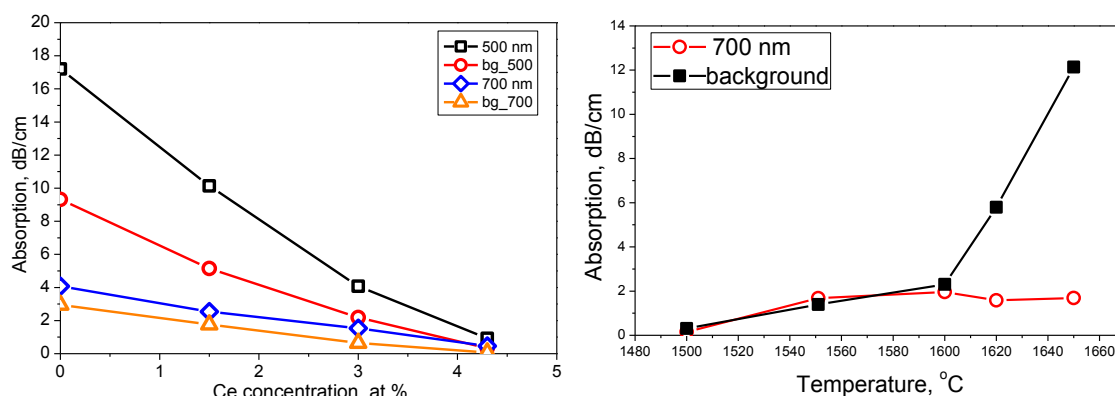


Рис. 1. Зависимости поглощения: слева – в основных пиках на 500, 700 нм и их пьедесталах от концентрации церия, справа – в пике и пьедестале на 700 нм от температуры синтеза.

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СРЕД $\text{Cr}^{2+}(\text{Fe}^{2+})\text{:ZnSe(S)}$ И ЛАЗЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Е.М. Гаврищук

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

Одними из перспективных направлений развития современной лазерной физики является создание твердотельных компактных лазеров среднего ИК–диапазона длин волн, работающих при комнатной температуре и обладающие высокой эффективностью. Такие лазеры востребованы в молекулярной спектроскопии, медицинской диагностике, для мониторинга окружающей среды, а также для многочисленных военных применений [1].

В связи с этим, ведутся активные исследования в области получения и исследования новых кристаллических сред, обладающие требуемыми свойствами. Среди различных материалов наибольшее внимание привлекают к себе кристаллы халькогенидов цинка и кадмия легированные ионами хрома и железа, поскольку на этих материалах возможна генерация излучения в диапазоне 2 – 5 мкм [2].

Для получения легированных кристаллов используют различные методы: выращивание из расплава (метод Бриджмена), физическое паровое осаждение (PVT), горячее прессование порошков, термический отжиг (диффузионное легирование). В докладе проводится сравнительный обзор методов выращивания легированных кристаллов с оценкой их достоинств и недостатков. Анализируются основные проблемы, не позволяющие на практике полностью реализовать возможности халькогенидных материалов, к числу которых, прежде всего, можно отнести отсутствие технологий лазерных элементов высокого оптического качества, обладающих градиентом концентрации легирующих примесей и нелегированными торцами, которые необходимы для изготовления эффективных лазеров с величиной выходной мощности и энергии до сотен ватт и нескольких джоулей [3].

Приводятся результаты полученные в ИХВВ РАН в области создания оптически активных сред на основе селенида и сульфида цинка, легированных ионами хрома и железа. Обсуждается разрабатываемая в институте уникальная методика создания активных элементов, позволяющая изготавливать образцы с нулевой концентрацией легирующего компонента на поверхности и максимальной - в объёме образца, а также результаты исследования генерационных характеристик лазеров на $\text{Cr}^{2+}\text{:ZnSe}$, $\text{Cr}^{2+}\text{:ZnS}$, $\text{Fe}^{2+}\text{:ZnSe}$, проводимые совместно с ННГУ им. Н.И. Лобачевского и ИОФ РАН им. А.М. Прохорова.

Приводятся генерационные характеристики лазеров на поликристаллических $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ и $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ работающих в импульсно - периодическом режиме генерации, а также лазеров на образцах $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$, возбуждаемых импульсным нецепным HF лазером. Анализируются возможности дальнейшего увеличения энергии генерации $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}^{2+})$ лазеров при комнатной температуре.

Литература

1. Sorokina I.T. Broadband and Mid-Infrared solid-state lasers. In M. Ebrahim-Zadeh and I. T. Sorokina (eds.). Mid-Infrared Coherent Sources and Applications. 2008. P. 225–260. Springer.
2. L.D. DeLoach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, and W.P. Krupke, Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media, IEEE J. Quantum Electron., 32, 885–895 (1996).
3. Sergey B. Mirov, Vladimir V. Fedorov, Dmitry Martyshkin, Igor S. Moskalev, Mike Mirov, and Sergey Vasilyev Progress in Mid-IR Lasers Based on Cr and Fe-Doped II–VI Chalcogenides. IEEE J. of Selected Topics in quantum electronics, V.21, N.1, January/February 2015. 1601719

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Е.Е. Росткина^{1,2}, Е.М. Гаврищук^{1,2}, А.М. Кутьин^{1,2}, А.Д. Плехович¹, В.В. Дроботенко^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
г. Нижний Новгород, 603950, ул. Тропинина, д. 49

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23

E-mail: Katkova@ihps.nnov.ru

Алюмоиттриевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG), легированный ионами редкоземельных металлов, является перспективным материалом для создания керамических лазерных сред ближнего ИК-диапазона длин волн. Важным этапом технологии получения оптической керамики является синтез порошков, которые должны удовлетворять ряду требований по морфологии, агломерированности, примесному и фазовому составу. Перспективным методом получения порошков, удовлетворяющих этим требованиям, является золь-гель метод.

Цель данной работы заключалась в разработке методики синтеза особо чистых, ультрадисперсных порошков YAG на основе агрегативно устойчивых золь гидроксидов алюминия-иттрия, а также изучении характеристик синтезируемых порошков в зависимости от свойств и состава используемого прекурсора.

Синтез гидрозолей гидроксидов алюминия-иттрия проводили смешением соответствующих гидратированных прекурсоров в соотношении катионов металлов $Y:Al = 3:5$. С использованием разработанной методики получены прозрачные коагуляционно устойчивые бинарные гидрозоли следующих составов: $Al_5(OH)_{12}(NO_3)_3 \cdot 3/2Y_2O_3$, $Al_5(OH)_{12}(NO_3)_3 \cdot 3Y(OH)_2(OOCCN_3)$, $5AlOOH \cdot 3Y(OH)_2(OOCCN_3)$. Проведено исследование основных коллоидно-химических свойств синтезированных гидрозолей. Установлено, что содержание лимитируемых примесей в смешанных золях по данным АЭС-ИСП не превышает 10^{-5} % мас.

На основе бинарных гидрозолей синтезированы ультрадисперсные порошки YAG со средним размером частиц около 50-300 нм (средний размер кристаллитов 20-80 нм) в зависимости от состава прекурсора. Частицы порошков имеют нерегулярную (в виде пластинок), либо близкую к сферической форму и объединены в агломераты. Изучено влияние состава гидрозолей гидроксидов алюминия-иттрия и температуры термической обработки на фазовый состав порошков. Показано, что в процессе высокотемпературного отжига прекурсоров формирование фазы YAG протекает в температурном интервале 850-1000 °С через образование промежуточных соединений ($Y_4Al_2O_9$, $YAlO_3$). Установлено, что синтезированные порошки по примесному составу удовлетворяют требованиям, предъявляемым к порошкам для получения оптической керамики (суммарное содержание примесей ниже 10^{-3} % мас., лимитируемых примесей – ниже 10^{-4} % мас.).

Исследованы кинетические закономерности и выявлен механизм кристаллизации алюмоиттриевого граната из аморфной фазы, полученной на основе гидрозолей разного состава. Показано, что механизм образования граната определяется не только температурным режимом обработки аморфной фазы, но и видом используемых золь-гель прекурсоров.

С использованием синтезированных порошков получены образцы керамики алюмоиттриевого граната со светопропусканием на уровне 76 % в ИК-области спектра.

ОКСИДНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ ДЛЯ ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНОВ ДЛИН ВОЛН

С.С. Балабанов

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, Balabanov@ihps.nnov.ru

Впервые оптические керамики из оксидов редкоземельных элементов, магния и алюминия были получены в 50-60-х годах прошлого века. Однако в связи с недостаточной воспроизводимостью технологии, они находили ограниченное применение, и в основном, в устройствах, не требующих высокого оптического качества элементов. Развиваемые последние 20 лет подходы получения оптических керамик с использованием нанопорошков открыли путь к широкому коммерческому применению оптических керамик и замене ими традиционных монокристаллических сред.

В настоящее время можно выделить три основных направления использования высококачественных оптических керамик: лазерные среды, защитные окна, сцинтилляционные среды. Каждое из этих направлений предъявляет специфические требования к характеристикам керамических материалов. Например, лазерные керамики должны иметь предельно низкое поглощение и рассеяние на рабочей длине волны, защитные окна – большую апертуру и, часто, сложные формы, например, колпаки, сцинтилляционная керамика – низкую концентрацию электрически и оптически активных дефектов.

Объектами исследований, проводимых в лаборатории высокочистых оптических материалов ИХВВ РАН, являются оптические керамики для лазерных применений (редкоземельные оксиды, в том числе разупорядоченные, алюмоиттриевый гранат) и защитных окон (алюмомагниева шпинель). Фундаментальной материаловедческой задачей является установление взаимосвязей между характеристиками исходных нанопорошков, процессами их консолидации и оптическими (лазерными) свойствами керамик. Для решения этой задачи разработаны методики синтеза нанопорошков с высокой элементной и фазовой чистотой, контролируемой морфологией. Лучшие характеристики нанопорошков алюмоиттриевого граната [1] и алюмомагниева шпинели [2] получены с использованием золь-гель синтеза; для редкоземельных оксидов – метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3]. Для компактирования нанопорошков применяется одноосное прессование. Консолидация нанопорошков осуществляется методами высокотемпературного вакуумного спекания, спекания в СВЧ-поле, горячего прессования и SPS (плазменное искровое спекание). Наиболее высокие результаты достигнуты при изготовлении лазерных керамик состава $RE^{3+}:(YLa)_2O_3$ ($RE = Yb, Tm$) и алюмомагниева шпинели.

В докладе обсуждаются основные проблемы получения прозрачных керамик на основе оксидов Al, Mg и PЗЭ, решение которых позволит повысить качество при одновременном увеличении габаритов изделий.

Литература

1. Влияние состава исходных золь гидроксидов алюминия и иттрия на свойства порошков алюмоиттриевого граната / С. С. Балабанов и др. // Неорг. матер., 2014, Т 50, № 10, с. 1114–1118
2. Влияние условий гидролиза изопропилата магния и алюминия на свойства порошков алюмомагниева шпинели / С. С. Балабанов и др. // Неорг. матер., 2014, Т 50, № 8, с. 895–901
3. Transparent Yb:(YLa)₂O₃ ceramics produced by self-propagating high-temperature synthesis and microwave sintering /S.S. Balabanov et al.// Opt. mater. 2013, V35 pp. 727–730

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ ОТЖИГА НА ДИФФУЗИЮ ИОНОВ Cr^{2+} В CVD-ZnSe

С.А. Родин¹, О.Н. Еремейкин^{1,2}, А.В. Егоров^{1,2}, Е.Ю. Вилкова¹

1-Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,

г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, e-mail: rodin@ihps.nnov.ru

2-ООО «Интеллектуальные системы НН» Нижегородская обл., г. Дзержинск

Перестраиваемые лазеры в области длин волн 2-3 мкм, эффективно работающие при комнатной температуре, широко востребованы в таких областях, как медицина и контроль окружающей среды. Одним из перспективных материалов, применяемых при создании лазеров, работающих в данной области спектра, является селенид цинка, легированный ионами Cr^{2+} . Изготовление активных элементов с заданным концентрационным профилем ионов допанта представляется важным условием создания эффективных лазерных сред с высокой лазерной стойкостью. Одним из способов получения таких материалов является диффузионное легирование, методика проведения которого оказывает значительное влияние на свойства кристаллов ZnSe:Cr. В связи с этим целью нашей работы стало исследование механизма диффузии ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe в зависимости от условий отжига (температура, состав атмосферы).

Для легирования использовались образцы поликристаллического CVD-ZnSe в форме параллелепипедов с размерами 20×10×5 мм, на одну из сторон которых путем электронно-лучевого испарения был нанесен металлический хром толщиной ~1 мкм. Диффузионный отжиг проводился в кварцевых ампулах в атмосфере аргона, селена и цинка в интервале температур 900-1100 °С. После отжига из образцов вырезались плоскопараллельные пластины, боковые грани которых полировались. Для определения профиля распределения ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe пластины сканировались Tm:YLF лазером на 1.908 мкм перпендикулярно направлению диффузионного потока.

Описание полученных диффузионных профилей проводилось с использованием модели одномерной диффузии из постоянного источника в полуограниченное пространство. Определены значения эффективных коэффициентов диффузии ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe при различных условиях отжига, а также энергии активации диффузии ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe в атмосфере аргона ($E_A(\text{Ar}) = 1.5 \pm 0.1 \text{ эВ}$) и цинка ($E_A(\text{Zn}) = 0.6 \pm 0.2 \text{ эВ}$). Значение энергии активации диффузии хрома в CVD-ZnSe в атмосфере аргона близко к полученному ранее значению для поликристаллического материала [2]. Отжиг в парах цинка увеличивает глубину проникновения ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe, однако суммарная концентрация ионов хрома оказалась ниже во всем интервале температур. Атмосфера селена существенно замедляет диффузию ионов Cr^{2+} в CVD-ZnSe. Концентрация хрома в таких кристаллах находится ниже предела обнаружения методики лазерного сканирования.

1. Mirov S. Progress in Cr^{2+} and Fe^{2+} doped mid-IR laser materials / S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin, C. Kim // Laser & Photon Rev., 2010, 4, № 1, P. 21-41
2. Ndad J.O. Thermal diffusion of Cr^{2+} in bulk ZnSe / Ndad J.O., Chattopadhyay K., Adetunji O.O., Zelmon D.E., Burger A. // Journal of crystal growth, 2002, V.240, P. 176-184

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ ВАКУУМНЫМ СПЕКАНИЕМ СВС-ПОРОШКОВ

С.С. Балабанов^{1,2}, Е.М. Гавришук^{1,2}, О.Н. Ключик², Д.А. Пермин^{1,2}

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород,
ул. Тропинина, д.49

²Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского, Нижний
Новгород, пр-т Гагарина, д. 23

permin@ihps.nnov.ru

Керамические материалы на основе оксида иттрия с добавками редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют значительный интерес для создания активных оптических сред ближнего ИК-диапазона. Изготовление таких керамик связано с синтезом слабоагломерированных нанопорошков соответствующего состава с узким распределением частиц по размерам. В настоящем докладе обсуждаются вопросы, получения особо чистых порошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также спекания оптической керамики на его основе.

Разработана методика получения особо чистых нанопорошков оксида иттрия и РЗЭ с использованием ацетатонитратных комплексов металлов, заключающаяся в создании хелатных комплексов редкоземельных металлов $(M(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)})_{aq}$, где $M = Y, La, Yb, Tm, Nd, Tb, Lu$, при нагревании которых происходит инициирование экзотермических реакций, протекающих с выделением большого количества газообразных продуктов и приводящих к получению нанодисперсного продукта. Проведено исследование влияния состава прекурсора СВС на параметры реакций синтеза и свойства получаемых порошков. В результате получены слабоагломерированные порошки со средним размером первичных частиц 50-80 нм.

Установлено, что для получения керамики с высоким светопропусканием необходимо введение спекающих добавок. Исследовано влияние добавок оксидов лантана, циркония и скандия на возможность спекания прозрачной керамики оксида иттрия. Показано, что оптимальное содержание оксида лантана в образцах керамики $5\%Yb:Y_2O_3$ составляет 8-12 ат. %.

Исследовано влияние температурно-временных режимов спекания керамики в интервале 1500 до 1800 °С в вакууме 10^{-3} Па в печах с резистивным нагревом. Установлено, что для достижения оптической прозрачности необходимо проведение процесса спекания при температурах не ниже 1630 °С. Лучшими оптическими свойствами обладал образец, полученный при 1800 °С. Его пропускание составило 82,6 % на длине волны 1075 нм, что близко к теоретическому значению пропускания для данного материала. Оптические потери на поглощение и рассеяние составили $0,01\text{ см}^{-1}$ и $0,26\text{ см}^{-1}$, соответственно.

На образцах керамики $Y_{1.7}La_{0.2}Yb_{0.1}O_3$ изготовлен лазер, генерирующий излучение на длине волны 1033 нм в квази-непрерывном режиме со средней мощностью 7 Вт и дифференциальной эффективностью 25 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-3194014 мол_а

ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА $MgAl_2O_4$: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Е.В. Гольева^{1,2}, Д.В. Толстикова^{1,3}, М.Д. Михайлов¹, А.А. Дунаев¹

¹ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова»,
Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, д.36, к. 1

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, 195271, ул. Политехническая, д.29

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504, Петродворец, Университетский пр., д.26
Lenysik_net@mail.ru, golyeva_elena@goi.ru

Оптически прозрачная высокоплотная керамика алюмомагниево-шпинели (АМШ) $MgAl_2O_4$ перспективна для применения в различных областях прикладной оптики, благодаря сочетанию высоких оптических и механических свойств. При синтезе прозрачной керамики особое внимание уделяется составу и качеству исходных материалов, поскольку от них сильно зависят качество и свойства получаемого продукта. Основные требования, предъявляемые к исходным порошкообразным прекурсорам, включают однородность размера частиц и их формы, фазовую и химическую чистоту, отсутствие жестких агломератов. Нанокристаллические порошки перспективны для получения высокооднородных прозрачных керамик, т.к. их использование позволяет улучшить эффективность уплотнения частиц при спекании и создать благоприятные условия для схлопывания пор. В настоящее время для синтеза нанопорошков используют жидкофазные, газофазные и др. методы. Преимущество жидкостных методов состоит в возможности получения гомогенного однородного продукта высокой чистоты с монодисперсным распределением частиц по размерам без использования сложного технологического оборудования.

В данной работе исследовались порошки АМШ, синтезированные следующими жидкостными методами: (1) гидролизом изопропилата Al-Mg, (2) стандартным методом Печини (золь-гель методом в варианте разложения полимерных композиций) и (3) с использованием дополнительной термообработки в расплаве инертной соли, (4) соосаждением гидроксидов из серноокислых солей и (5) соосаждением гидроксокарбонатов. Для всех порошков был проведен анализ следующих свойств: морфологии поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); удельной поверхности и объемного распределения пор методом адсорбционного исследования; фазовой однородности с помощью рентгенофазового анализа (РФА); распределения частиц по размерам методом статического светорассеяния; химической чистоты (содержание примесей) с помощью элементного анализа.

Слабоагломерированные частицы размером до 100 нм содержат образцы, синтезированные методами (1) и (3). Эти методы, по сравнению с остальными, позволяют также получить порошки с высокой удельной поверхностью (более 100 м²/г). Частицы в других порошках представляют собой жесткие агломераты. По данным статического светорассеяния исследуемые образцы состоят из агломератов со средним размером от сотен нм до 1-2 мкм. Для порошков, синтезированных методами (1) и (3), с помощью УЗ обработки агломераты были разрушены до десятков нм. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие алюмомагниево-шпинели в качестве единственной фазы во всех случаях.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЛАЗЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZnSe:Fe^{2+}

*Е.М. Гаврищук¹, В.Б. Иконников¹, С.Ю. Казанцев², И.Г. Кононов², С.А. Родин¹,
Д.В. Савин¹, Н.А. Тимофеева¹, К.Н. Фирсов^{2,3}.*

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, savin@ihps.nnov.ru

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, ул. Вавилова, 38.

³ Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Москва, Каширское ш., 31.

Получение активных сред для ZnSe:Fe^{2+} -лазеров, обладающих высокими оптическими характеристиками и лазерной стойкостью, является актуальной задачей в связи с востребованностью таких источников для решения широкого ряда научных и прикладных задач.

В данной работе представлены результаты исследований в области создания оптически активных сред из поликристаллического селенида цинка, легированного ионами железа с заданным концентрационным профилем Fe^{2+} в объеме элемента. Приводятся данные о генерационных характеристиках изготовленного ZnSe:Fe^{2+} -лазера.

Методика изготовления лазерных элементов была аналогична разработанной ранее для ZnSe:Cr^{2+} [1] и состояла из следующих этапов: осаждение пленки железа на предварительно отполированные образцы CVD-ZnSe по реакции паров Zn с FeCl_2 , последующее осаждение (дорастивание) CVD-ZnSe, диффузионное легирование трехслойной структуры ZnSe-Fe-ZnSe в условиях отжига или высокотемпературного изостатического прессования. Предварительно были изучены макрокинетические закономерности осаждения пленок железа, определены условия получения однородных слоев заданной толщины, исследован их примесный состав. В результате были получены образцы ZnSe:Fe^{2+} с нулевой концентрацией легирующего компонента на поверхности и максимальной в объеме образца. Эффективная концентрация ионов железа составляла 10^{18} - 10^{19} ат/см³.

Были проведены исследования генерационных характеристик ZnSe:Fe^{2+} -лазера. Накачка производилась импульсным нецепным HF лазером [2] при комнатной температуре, сфокусированное излучение которого падало на поверхность образца под углом $\sim 10^\circ$. Образец ZnSe:Fe^{2+} размером $10 \times 10 \times 5$ мм помещался в резонатор длиной 100 мм, образованный металлическим зеркалом с радиусом кривизны 0.5 м и плоским выходным зеркалом с коэффициентом отражения $\rho=40\%$ на длине волны $\lambda=4.5$ мкм. Установлено, что максимальная энергия генерации ZnSe:Fe^{2+} лазера составила $E=107$ мДж при КПД по поглощенной энергии $\eta_{\text{abs}} \approx 32\%$ и дифференциальном КПД $\eta_{\text{sl}} = 34\%$. Показано, что при одинаковых условиях накачки величина η_{sl} на полученных в настоящей работе образцах ZnSe:Fe^{2+} была на $\sim 10\%$ больше, чем на образцах, полученных по традиционной методике.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 15-08-02562 и № 15-02-06005.

Литература

1. Д. В. Савин, Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, О. Н. Еремейкин, А. С. Егоров «Генерация лазера на поликристаллическом $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ с нелегированными торцами» Квант. электр., 2015, Т 45, №1, с.8–10.
2. Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Kazantsev S.Yu., I.G. Kononov and Rodin S.A. «Increasing the radiation energy of ZnSe:Fe^{2+} laser at room temperature» Laser Phys. Lett., 11 (2014) 085001 (4pp).

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ $Y_3Al_5O_{12}:Ce$

*Г.А. Досовицкий, Д.Е. Кузнецова, Ю.Г. Трифонов, П.А. Волков, В.А. Гроховский,
В.М. Ретивов, А.Е. Досовицкий*

Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»),
Москва, 107076, Богородский вал, д.3, george.dos@gmail.com

Алюмоиттриевый гранат, активированный церием ($Y_3Al_5O_{12}:Ce$) является классическим люминесцентным материалом, вначале получившим распространения в качестве катод-люминофора и сцинтиллятора, а в последнее время нашедшим наиболее широкое применение в качестве люминофора для превращения синего света в желтый в светодиодных источниках освещения. Известно, что микропримеси некоторых элементов могут существенно влиять на люминесцентные характеристики материалов. Так, некоторые редкоземельные элементы могут играть роль сенситизаторов или тушителей люминесценции для $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ [1]. Так называемые красящие примеси, такие как Fe, могут заметно снижать интенсивность люминесценции [2]. Представляемая работа посвящена систематическому исследованию влияния микропримесей редкоземельных и 3-d элементов на фотолюминесценцию $Y_3Al_5O_{12}:Ce$. Помимо научной цели, состоящей в получении надежных данных систематического исследования, работа преследует прикладную цель, состоящую в экспериментальном обосновании требований к чистоте сырья для производства люминофоров.

Синтез образцов алюмоиттриевого граната проводили методом соосаждения из растворов Y, Al и Ce, содержащих примеси РЗЭ и 3-d элементов на уровне не более чем по $1 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Требуемой чистоты достигали дополнительной очисткой коммерчески доступного сырья гидроксида алюминия, оксида иттрия и нитрата церия. В образцы вводили контролируемые количества примесей и измеряли интенсивность фотолюминесценции. Контроль чистоты матрицы и концентраций введенных примесей проводили комбинацией методов атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для этого была разработана экспресс-методика, аналогичная описанной в [3], приспособленная для поточного анализа образцов. Измерения интенсивности люминесценции проводили с точностью не хуже 2 отн. %, в этот же интервал укладывается воспроизводимость синтеза образцов.

На конференции будут доложены результаты первой части работы по влиянию ряда редкоземельных примесей на люминесценцию $Y_3Al_5O_{12}:Ce$.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.576.21.0006 от 17 июня 2014 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0006)

Литература

1. Н.Н. Сокульская, дисс. к.х.н., Ставропольский Государственный Университет, 2004.
2. M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda, *Phys. Stat. Sol. B* 245(9), 2008, 1701–1722.
3. И.И. Евдокимов, автореферат дисс. к.х.н., ИХВВ РАН, Нижний Новгород, 2013.

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ MgAl_2O_4 .

С.С. Балабанов, А.В. Беляев, Е.М. Гавришук, В.В. Дроботенко, Д.А. Пермин

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,

Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, belayev@ihps.nnov.ru

Керамика на основе алюмомагниевого шпинели – MgAl_2O_4 – является перспективным оптическим материалом для промышленного и военного применения (дуговые лампы высокого давления, оптические теплообменники, прозрачная броня, обтекатели ракет и др.). Материал имеет высокое светопропускание в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра и сопоставимые с лейкосапфиром механические характеристики. Свойства получаемой керамики (прозрачность, механическая прочность) в значительной степени определяются характеристиками исходного порошка – его стехиометрией, содержанием примесей посторонних элементов, а также морфологией и размером кристаллитов.

Целью данной работы стало исследование возможности получения прозрачной керамики MgAl_2O_4 , из порошков, полученных из двойного изопропилата магния-алюминия – $\text{MgAl}_2(\text{OPr}^i)_8$.

Синтез $\text{MgAl}_2(\text{OPr}^i)_8$ проводили по методике [1]. Порошки MgAl_2O_4 были получены гидролизом очищенного вакуумной дистилляцией алкоксида с последующей прокалкой на воздухе (750°C). В качестве спекающей добавки использовали LiF. Для более равномерного его распределения в матрице алюмомагниевого шпинели, LiF вводили в процессе гидролиза алкоксида в высокодисперсном состоянии в виде суспензии, полученной взаимодействием LiNO_3 и NH_4F в растворе. По данным электронной микроскопии в полученных порошках MgAl_2O_4 наблюдаются как отдельные частицы размером 50-100 нм, так и агломераты размером более микрона, состоящие из более мелких частиц.

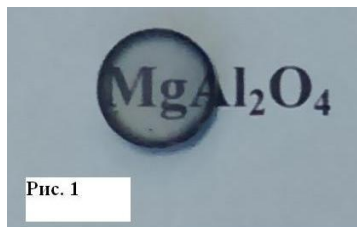


Рис. 1

Консолидацию порошкового материала MgAl_2O_4 осуществляли методом традиционного горячего прессования в системе FR210-30T-A-200-EVC (OXY-GON Industries, Inc., USA). На рис. 1 изображена фотография полученного образца керамики MgAl_2O_4 . По данным измерения оптических характеристик, керамика MgAl_2O_4 (толщина 2.6 мм) имеет коэффициент пропускания 68 % на длине волны $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$ и 79 % в ИК-диапазоне ($\lambda = 4 \mu\text{m}$) или 84 % в пересчёте на толщину 1 мм.

Изучены микроструктура и механические свойства полученных образцов керамики. При микроскопии поверхности излома образцов наблюдаются зерна с размерами от 1 мкм до 200 мкм. Твёрдость керамики ($\text{HV}1.0 = 16.2$ ГПа по Виккерсу), сопоставима с лучшими известными данными для MgAl_2O_4 ($\text{HV}1.0 = 16.0$ -17.0 ГПа). Плотность керамики после горячего прессования составила 3.58 г/см^3 , что в пределах погрешности измерения соответствует рентгеновской плотности материала.

Установлено, что основным источником примесей в порошке является LiF. В ходе горячего прессования происходит очистка от некоторых примесей за счёт испарения в вакууме.

Таким образом, показана перспективность алкоксотехнологии для синтеза порошков алюмомагниевого шпинели и их пригодность для получения оптической керамики.

Литература

1. Гавришук Е.М., Дроботенко В.В. Способ получения двойного изопропилата магния_алюминия. Пат. 2471763 РФ.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ $M^1M^2Hal_3$ И $M^1M^2Hal_5$ (M^1 – Cs, Rb; M^2 – Cd, Pb; Hal – Cl, Br)

Н.В. Личкова¹, А.Г. Охримчук², Л.Н. Бутвина²

¹Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Моск. обл.

²Научный центр волоконной оптики РАН, Москва
lichkova@iptm.ru

С целью создания перспективных источников перестраиваемого когерентного излучения на активных кристаллах, работающих при комнатной температуре, нами продолжены исследования по получению и исследованию оптических свойств кристаллов двойных солей на основе галогенидов щелочных металлов, свинца и кадмия.

Разработаны условия синтеза высокочистых и легированных ионами диспрозия двойных солей $CsCdHal_3$. / Методом Бриджмена выращены кристаллы двойных солей $CsCdHal_3 : Dy^{3+}$, исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. По данным ИСП МС анализа уровень концентрации примеси диспрозия в этих кристаллах на порядок выше, чем в кристаллах $RbPb_2Cl_5$. В кристалле $CsCdBr_3 : Dy^{3+}$ наблюдали люминесценцию, полоса двойная, длинноволновая с максимумом на 3 мкм. На краю ее, в области 3,2 мкм в ряде кристаллов наблюдали полосу поглощения воды, что свидетельствует о необходимости эффективной очистки данной двойной соли от следов кристаллизационной воды. Анализ результатов спектрально-люминесцентных исследований позволяют сделать вывод о возможности использования кристаллов данных двойных солей для создания на их основе твердотельных лазеров ИК области спектра.

Кристаллы двойных солей на основе галогенидов цезия и свинца состава $CsPbHal_3$, как следует из анализа литературных данных и поисковых исследований, выполненных нами, могут быть перспективными материалами для оптики широкого спектрального диапазона. Однако, при охлаждении кристаллов от температуры кристаллизации до комнатной температуры они имеют низкотемпературные фазовые переходы 1-ого и 2-ого рода, что затрудняет получение кристаллов высокого оптического качества.

Для повышения эффективности лазерной генерации в исследованных нами ранее кристаллах двойной соли $RbPb_2Cl_5 : Dy^{3+}$ предложили использовать волноводную архитектуру. Впервые в мире было показано, что излучение фемтосекундного лазера, жестко сфокусированное в объеме этого кристалла, вызывает стабильное уменьшение показателя преломления на величину 0,002, что позволяет создавать каналные волноводы. Проведено исследование волноводов с оболочкой пониженного показателя преломления с разной геометрией и размером сердцевин, записанных фемтосекундными импульсами в кристалле $RbPb_2Cl_5 : Dy^{3+}$. Исследованы их свойства в ближнем и среднем ИК диапазоне, измерены потери на длине волны 1,15 мкм, 1,58 мкм и 3,39 мкм. Установлено, что наименьшими потерями обладает волновод в кристалле с круглым сечением сердцевин (диаметр 40 мкм). На длине волны 3,39 мкм продемонстрированы одномодовые свойства этих волноводов с коэффициентом затухания 5,1 дБ/см. Формирование волноводов методом фемтосекундной микромодификации под поверхностью кристалла исключает влияние окружающей среды, что позволяет использовать для их формирования материалы чувствительные к внешнему воздействию.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХЛОР- И БРОМСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ГАФНИЯ

М.Н. Бреховских¹, С.Х. Батыгов², Л.В. Мусеева², Л.Н. Дмитрук², С.В. Юртаева¹

1 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва ГСП-1, Ленинский пр., д. 31, e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

2 Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 ГСП-1 Москва, ул. Вавилова, д.38, e-mail: lmois@lst.gpi.ru

Фторцирконатные стекла и стеклокерамика на их основе являются перспективным материалом для ИК и апконверсионных лазеров поскольку они обладают низкочастотным фоновым спектром ($<580\text{ см}^{-1}$) и высокой изоморфной емкостью РЗ активаторов. Известно, что фторидные стекла с низкой энергией фононов являются уникальной матрицей для редкоземельных ионов. В настоящее время значительный интерес представляют прозрачные стеклокристаллические материалы в разработке эффективных люминофоров. Хлор- и бромсодержащие стекла на основе тетрафторида гафния имеют более широкий ИК диапазон пропускания и меньшие релаксационные потери по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. В настоящей работе с целью создания прозрачной стеклокерамики с кристаллическими хлоридными и бромидными фазами выделения, активированными РЗЭ, изучена кристаллизация фторгафнатных стекол, в которых анионы фтора частично замещены анионами хлора и брома, в системе $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-InF}_3\text{-NaF}$.

Стеклообразование и кристаллизация изучены методами ДТА и РФА. Соотношения Cl/F и Br/F варьировались в пределах $(1/5)\div(1/20)$. Эксперименты по синтезу стекол с различным соотношением Cl(Br)/F показали, что концентрация хлора и брома лимитируется частичной кристаллизацией расплавов при охлаждении после синтеза. Определены предельные концентрации хлора и брома в стеклообразующих фторгафнатных хлор- и бромсодержащих системах. Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имело место во фторидхлоридной системе при соотношении Cl/F менее $1/8$ и во фторидбромидной системе – менее $1/15$. Необходимо отметить, что при совместном введении хлора и брома максимальное соотношение (Cl+Br) было близко к соотношению в фторидхлоридных стеклах, что указывает на улучшение стеклообразования вследствие эффекта смешения анионов.

Путем термообработки в области температур выше температуры стеклования определены температурно-временные условия образования прозрачных стеклокерамических образцов, содержащих тонкодисперсную хлоридную, бромидную или хлорид-бромидную фазу с размером частиц 20-40 нм. Синтезированы стекла, легированные ионами Tm^{3+} и Er^{3+} в концентрации 0,1-1 ат.%. Установлено, что легирование стекол РЗЭ в концентрации до 1 ат.% не оказывает существенного влияния на процесс фазовой сегрегации при термообработке. Получена активированная РЗЭ прозрачная фторидхлоридная стеклокерамика. Изучено поглощение ионов Tm^{3+} и Er^{3+} в ближнем ИК диапазоне в исходном стекле и стеклокристаллических образцах. Изучены спектры люминесценции и времена жизни возбужденных состояний $^4\text{I}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}+^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} и $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в стеклокерамике из фторидхлоридного стекла $57,5\text{ HfF}_4\cdot 20\text{ BaCl}_2\cdot 3\text{ LaF}_3\cdot 2,5\text{ InF}_3\cdot 17\text{ NaF}$ при возбуждении полупроводниковым лазером. Для стеклокерамики характерно увеличение в 1,5-2 раза времени жизни возбужденных состояний по сравнению со стеклами.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ грант № 15-03-02507

ДИФФУЗИЯ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА В ZnS В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОСТАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В.Б. Иконников, Е.М. Гаврищук, Д.В. Савин, С.А. Родин, Т.В. Котерева, Е.Ю. Вилкова

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,

Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, ikonnikov@ihps.nnov.ru

Лазеры на основе халькогенидов цинка, легированных хромом и железом представляют большой научный и практический интерес, что связано с их компактностью, широким диапазоном перестройки, а также способностью работать при комнатной температуре. По сравнению с селенидом цинка, матрица из сульфида цинка имеет ряд потенциальных преимуществ для получения высоких генерационных характеристик Cr(Fe):ZnS - лазеров.

Из всех известных методов получения легированных переходными металлами кристаллов соединений A_2B_6 диффузионный метод является наиболее применяемым вследствие широких возможностей прецизионного легирования. Для ZnS весьма перспективным является проведение процесса диффузии в условиях баротермического воздействия, так как использование высокотемпературной газостатической обработки (НПР) дает возможность увеличить температуру диффузионного процесса по сравнению с отжигом при атмосферном давлении и уменьшить число дефектов, в виде пор и включений второй фазы, рассеивающих излучение. При этом ключевым параметром для определения режимов процесса диффузии является коэффициент диффузии, данные для которых в интервале температур 1100 – 1350 °C отсутствуют. Целью работы явилось исследование процесса диффузии железа и хрома в поликристаллическом сульфиде цинка в условиях баротермического воздействия, определение значений коэффициентов диффузии в интервале температур 1100 – 1350 °C, получение легированных образцов Cr(Fe):ZnS и исследование их оптических характеристик.

Легированные образцы получали посредством нанесения пленок хрома или железа на CVD-ZnS и последующей НПР-обработки при $P = 90 - 100$ МПа, $T = 1100 - 1350$ °C, $t_{\text{выд.}} = 16 - 44$ часа. После этого в направлении диффузии вырезались образцы толщиной 2 мм. Концентрацию допантов и их распределение по объему образца определяли методом ИК-спектроскопии на фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker) с ИК-микроскопом Nupirion 2000. Использование ИК-микроскопа позволяло получать распределение с шагом до 10 мкм. Посредством математической обработки полученных концентрационных профилей впервые были получены значения коэффициентов диффузии ионов Cr^{2+} и Fe^{2+} в ZnS в исследованном интервале температур. Было показано, что использование НПР-обработки, приводит к увеличению коэффициентов диффузии Cr и Fe в ZnS более чем на порядок, по сравнению с отжигом при атмосферном давлении, что существенно сокращает время создания лазерных сред.

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (4 ат. %), ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Р.П. Явецкий, И.О. Ворона, Д.Ю. Косьянов, А.Г. Дорошенко, С.В. Пархоменко, А.В. Толмачев

Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков, 61001, пр. Ленина 60

Траектория спекания является одной из фундаментальных характеристик нанопорошков, и устанавливает связь между относительной плотностью и размером зерна керамики. Ключевой особенностью финальной стадии спекания оксидных нанопорошков является конкуренция процессов и аномального роста зерен, что затрудняет формирование высокоплотной керамики. Разработка технологий получения оптических керамик, характеризующихся экстремально низкими значениями остаточной пористости ($\leq 10^{-3}$ об. %), невозможна без установления корреляции между условиями спекания и ее структурно-морфологическими свойствами. В данной работе изучена эволюция микроструктуры и оптических свойств оксидной керамики на примере алюмоиттриевого граната – наиболее распространенного материала современной квантовой электроники и лазерной инженерии.

Для консолидации методом реакции в твердой фазе использовали разноразмерные порошки $2,88\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0,12\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$ (4 ат.% Nd:YAG), обеспечивающие оптимальный баланс между температурой формирования фазы граната и активностью порошков к спеканию. Средний размер кристаллических частиц составлял: $d(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3) \approx 100$ нм, $d(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 250$ нм. В качестве добавок, способствующих уплотнению, выступали тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты (>99,999 %) и диоксид циркония ZrO_2 (>99 %) в количестве 0,5 вес. % и 0,1 вес. %, соответственно. На промежуточном этапе спекания SiO_2 активизирует мобильность границ зерен, на финальном ZrO_2 является стопором для их перемещения.

Установлена зависимость между относительной плотностью и средним размером зерна керамики 4 ат.% $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, полученной реакционным спеканием разноразмерных порошков $2,88\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}0,12\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3$. Показано, что аномальный ход траектории спекания при $T > 1700^\circ\text{C}$ может быть обусловлен подавлением мобильности межзеренных границ керамики. Обнаружен частичный распад фазы граната с выпадением неидентифицированной примесной фазы по границам зерен $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при температуре спекания 1800°C .

Изучена связь между величиной остаточной пористости, линейным коэффициентом оптических потерь и температурно-временными условиями спекания лазерной керамики $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (4 ат. %). Экспериментально установлен линейный характер зависимости между величиной остаточной пористости керамики и линейным коэффициентом оптических потерь. В керамике, изготовленной методом реакционного спекания при 1750°C в течение 12 часов, характеризующейся остаточной пористостью на уровне 0,0016 об. %, достигнуто значение дифференциальной эффективности лазерной генерации 31 %.

ВЛИЯНИЕ ВИДА ПРЕКУРСОРОВ НА СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА СКАНДИЯ Sc_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА (СВС)

О.Н.Клюсик¹, Е.М.Гаврищук^{1,2}, Д.А.Пермин^{1,2}

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 23

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН
Нижний Новгород, 603950, ГСП-75, ул. Тропинина, д.49
Email: Oks.Kluisik@yandex.ru

К порошкам, применяемым для получения прозрачной керамики оксида скандия предъявляется ряд требований: субмикронный размер частиц, узкое распределение частиц по размерам, минимальный уровень агломерации, высокая фазовая однородность.

Перспективным методом получения слабоагломерированных нанопорошков оксида скандия является самораспространяющийся высокотемпературный синтез СВС, не требующий сложного оборудования, больших энергозатрат и обладающий высокой производительностью.

Для реализации СВС необходимо создание исходной смеси окислителя (традиционно используют нитрат металла) и горючего, которое и определяет возможность протекания синтеза и свойства продукта. В найденных работах, посвященных СВС Sc_2O_3 , отсутствуют систематические исследования влияния состава прекурсоров на свойства получаемых порошков.

В настоящей работе для проведения синтеза были использованы ацетатонитраты скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{CH}_3\text{COO})_{3(1-x)}$ (I), ацетилацетонатонитраты скандия $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{3x}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{3(1-x)}$ (II) и смеси нитрата скандия и глицина $(x)\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 - (1-x)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (III). Выбор соотношения окислитель-горючее проводили на основе термодинамического исследования реакционных систем. Установлено, что все три обладают достаточным запасом энергии для осуществления СВС, наилучшими свойствами должны обладать порошки, полученные из прекурсора I, где x равен 0.65-0.7, II, где x 0.85 – 0.9 и III, где x 0.4 – 0.5.

С использованием данных смесей проведён синтез порошков оксида скандия. Свойства порошков исследованы комплексом инструментальных методов. На дифрактограммах порошков оксида скандия Sc_2O_3 наблюдается полное соответствие положения пиков кубической фазе Sc_2O_3 (пространственная группа Ia3). Согласно результатам электронно-микроскопических исследований порошки представляют собой крупные, пористые агломераты. Определенный методом БЭТ эквивалентный средний диаметр для всех трех прекурсоров отвечает требуемому размеру частиц (50-200 нм.). Степень агломерации оценена методом статического светорассеяния и зависит от вида горючего. Лучшими свойствами обладают порошки, полученные с использованием в качестве горючего глицина.

Показана возможность получения оптически прозрачной керамики оксида скандия с добавкой оксида иттрия и циркония на основе синтезированных порошков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-3194014 мол_а

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Сайфутяров Р.Р.¹, Аккузина А.А.¹, Тайдаков И. В.², Аветисов Р.И.¹, Можжевитина Е.Н.¹,
Хомяков А.В.¹, Бурзин А.В.¹, Аветисов И.Х.¹*

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,
125047, Москва А-47, Миусская пл., д. 9; E-mail: aich@rctu.ru

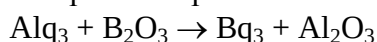
²Физический институт им. П.Н.Лебедева Российской академии наук,
119991, Москва, Ленинский пр-кт, д. 53; E-mail: taidakov@mail.ru

В настоящее время технологии органических электролюминофоров активно развиваются как в плане создания устройствах отображения информации, так и высокоэффективной осветительной техники [1]. На данный момент существует множество различных органических соединений, которые обладают электролюминесцентными свойствами, но при этом многие из них обладают рядом взаимоисключающих недостатков, таких как: низкая эффективность свечения, нестабильность структуры, высокая стоимость и др. Поэтому не прекращаются работы по синтезу и исследованию новых органических электролюминофоров.

В настоящей работе проводилось исследование электролюминесцентных свойств структур на основе высокочистых (содержание основного вещества > 99,995 мас. %) органических металлокомплексов европия с различными лигандами (ОС), а также гибридных структур (ГС) на основе стеклянной неорганической матрицы В₂О₃, в которой инкорпорировался органический электролюминофор три(8-оксихинолят алюминия (Alq₃). Для увеличения эффективности электролюминесценции количество основных и вспомогательных слоев в структурах варьировали от 5 до 9 слоев при толщинах от 1,1 до 100 нм, которые формировали методом вакуумного термического испарения. Максимальная толщина ОС была 210 нм, а ГС – 260 нм.

Повышение примесной чистоты препаратов и оптимизация ОС позволила снизить напряжение зажигания до 3,9 В и при использовании в качестве светоизлучающего слоя EuNaphBphen, позволило получить источник красного цвета, с координатами цветности X=0,65; Y=0,33, расположенных ближе к вершине треугольника CIE-1931 по сравнению со стандартом sRGB (ITU-R BT.709) X=0,64; Y=0,33.

В спектре электролюминесценции ГС наблюдалось смещение максимума люминесценции до 515 нм по сравнению с классической ОСИД структурой (535 нм), в которой Alq₃, выступает в качестве светоизлучающего материала. Объяснение этого эффекта дается в рамках протекания обменной реакции [2]



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 14-13-01074.

Литература

1. T. Tsujimura, OLED Display Fundamentals and Applications, Wiley Series in Display Technology, Book 25, 1st ed., Wiley, 2012, p. 256.
2. O.B. Petrova, R.I. Avetisov, A.V. Khomyakov et al., Prospective Electroluminescent Hybrid Materials // Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 1269–1274

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ ZnSe, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Чан Кхань, Е.Н. Можевитина, А.В.Хомяков, Н.В. Жаворонков, В.П. Чегнов, В.А. Антонов, И.Х. Аветисов

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047, Москва А-47, Миусская пл., д. 9; E-mail: aich@rctu.ru
ЗАО «Научно-исследовательский институт материаловедения»
124460, г. Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.4 стр.2

Материалы на основе селенида цинка обладают набором уникальных физико-химических свойств. Они применяются в качестве подложек для синих LED, детекторов рентгеновского излучения и материалов для производства оптических элементов: окон, линз, зеркал, призм, и др., работающих в ИК-диапазоне в оптических системах специального назначения и лазерной CO₂ оптике. В данной работе представлены результаты исследований нестехиометрии и примесного состава кристаллов ZnSe, выращенных из расплава при высоких давлениях.

Кристаллы ZnSe были выращены из стехиометрического расплава в графитовом или стеклоуглеродном тигле под давлением Ar 50-80 атм при охлаждении со скоростью 20 К/ч. При этом линейная скорость роста составила 1-2 мм/ч.

Плоские пластины ZnSe, вырезанные из кристаллов, подвергались механической шлифовке и травлению смеси Br₂:CH₃OH (1:20).

На подготовленных образцах были измерены концентрации сверхстехиометрических компонентов методом “извлечения” [1]. Установлено, что в кристаллах содержался избыток Se порядка 10⁻⁶ – 10⁻⁴ моль избыточного Se/моль ZnSe.

Анализ спектров фотолюминесценции (рис. 1) показал, что кристаллы обладали люминесценцией в области 600 нм и 620 нм, обусловленной отклонением от стехиометрии в сторону избытка Se, в то время, как после извлечения избыточного компонента в препаратах наблюдали только экситонную люминесценцию при 465 нм.

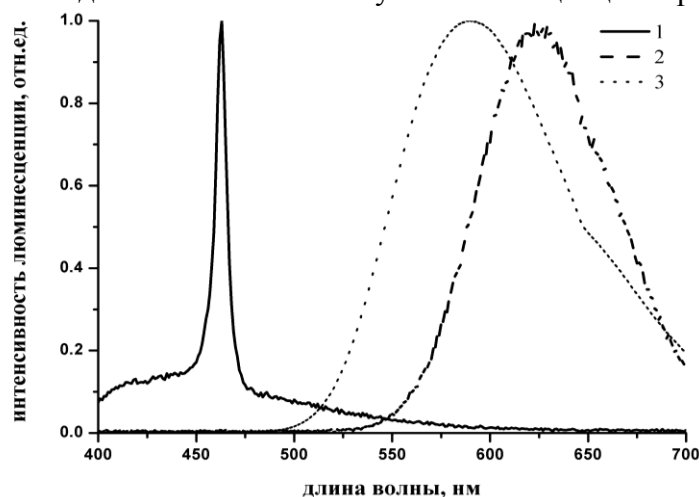


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов при 300 К ($\lambda_{\text{возб.}} = 375$ нм): 1 – пересублимированный поликристалл, 2 – кристалл № 1, выращенных из расплава при $P=50$ атм, 3 - кристалл № 3, выращенных из расплава при $P=80$ атм

Литература

1. Аветисов И.Х. Перспективы разработки методов определения отклонений от стехиометрии // Материалы электронной техники. Изв. ВУЗов. 2008. № 3. С. 1-12.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЕМНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ZnSe, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Fe²⁺ И Cr²⁺, С ПОМОЩЬЮ ДВУХФОТОННОЙ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

*Е.М. Гавришук¹, В.Б. Иконников¹, В.П. Калинушкин², С.А. Родин¹, Д.В. Савин¹,
М.И. Студеникин², Н.А. Тимофеева¹, О.В. Уваров².*

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, Timofeeva@ihps.nnov.ru

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, ул. Вавилова, 38.

Создание активных сред лазеров среднего ИК-диапазона на основе ZnSe, легированного двухвалентными ионами переходных металлов, связано с получением материалов, обладающих высокой структурной однородностью и минимальным содержанием дефектов. Критические характеристики этих сред, такие как оптическое пропускание, поглощение и люминесценция, определяются не только природой и концентрацией допанта, но, в значительной степени, характером собственных или примесных дефектов кристаллов. Такие дефекты определяются условиями выращивания кристаллов, а также их последующей высокотемпературной обработкой, применяемой для введения в матрицу легирующих ионов. Исследование природы дефектов на всех стадиях изготовления оптически активной среды является необходимым этапом создания оптимальной технологии лазерных элементов Fe²⁺(Cr²⁺):ZnSe.

В работе представлены результаты использования двухфотонной конфокальной микроскопии для исследования таких характеристик ZnSe, как межзонная и примесная люминесценция, время жизни носителей тока, генерационные и рекомбинационные характеристики и однородность распределения этих параметров непосредственно в объеме оптического полупроводника.

Исследовались образцы, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-ZnSe), подвергнутые баротермическому воздействию (CVD-ZnSe - НР), а также легированные ионами Fe²⁺ и Cr²⁺ при отличающихся условиях формирования слоя легирующей металлической пленки [1, 2].

В данной работе использовались конфокальные микроскопы фирмы Carl Zeiss LSM 710 NLO и Carl Zeiss LSM 510 NLO. Двухфотонное возбуждение осуществлялось лазером с перестройкой длины волны в диапазоне 0,75 – 1 мкм. Спектры люминесценции регистрировались в диапазоне 400 - 700 нм с разрешением по длине волны 3 и 10 нм. Регистрация времени жизни осуществлялась с помощью приставки FLIM (флуоресцентная микроскопия в реальном времени). Эти параметры хорошо подходят для исследования кристаллов ZnSe, ширина запрещенной зоны которого составляет 2,7 эВ. В результате имеется возможность осуществлять на указанных выше приборах двухфотонное возбуждение и регистрацию межзонной и, по крайней мере, части примесной люминесценции (в диапазоне 0,48 - 0,7 мкм). Это позволило регистрировать трехмерные картины распределения межзонной и примесной люминесценции исходных и легированных железом кристаллов ZnSe на глубину до 1 мм с шагом по глубине до 0,5 – 1 мкм и пространственным распределением по плоскости примерно 0,2 - 1 мкм. На рис. 1 а,б приводится в качестве примера исследование взаимодействия точечных дефектов с границами зерен в поликристаллическом CVD-ZnSe, легированном железом.

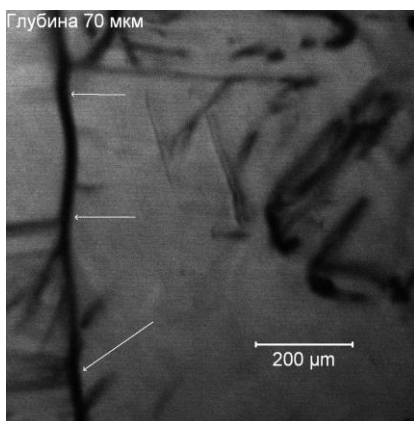


Рис.1а – снимок CVD-ZnSe с «темными» границами зерен на глубине 70мкм. Примесная атмосфера вокруг границы содержит больше центров безызлучательной рекомбинации чем объем.

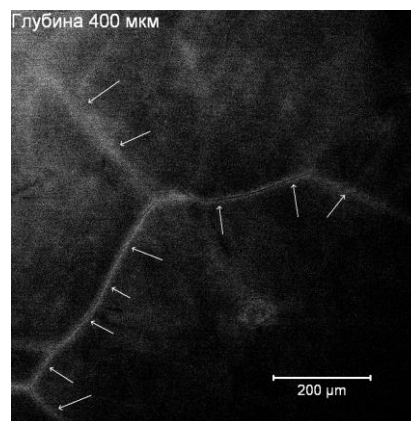


Рис. 1б – снимок со «светлыми» границами зерен. Область кристалла глубже приведенной на 1а на 400 мкм. Примесная атмосфера содержит меньше центров безызлучательной рекомбинации чем объем.

Литература

1. А.А.Андронов, С.С. Балабанов, Е.М.Гаврищук, О.Н.Еремейкин, Н.Г.Захаров, А.П. Савикин, Н.А.Тимофеева, В.В. Шарков. Генерация лазера на поликристаллическом $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ с накачкой излучением импульсно-периодического Tm: YLF – лазера. Квантовая электроника. Т.40. № 12. 2010.
2. Д. В. Савин, Е. М. Гаврищук, В. Б. Иконников, О. Н. Еремейкин, А. С. Егоров «Генерация лазера на поликристаллическом $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ с нелегированными торцами» Квант. электр., 2015, Т 45, №1, с.8–10.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CVD-МЕТОДА

Д.В. Савин, В.Б. Иконников, С.А.Родин, Н.А. Тимофеева

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН

г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, savin@ihps.nnov.ru

Халькогениды цинка, легированные ионами переходных металлов, являются одними из наиболее перспективных материалов, используемых в качестве активных сред при создании фемтосекундных и перестраиваемых лазеров среднего ИК–диапазона длин волн. Разработанные к настоящему времени способы получения лазерных сред на основе халькогенидов цинка не позволяют получать материал высокого оптического качества с заданным распределением легирующего компонента в объеме и нулевой концентрацией на поверхности, необходимой для уменьшения вероятности лазерного пробоя при высоких плотностях мощности излучения. Целью настоящей работы явилась разработка методики получения лазерных сред на основе легированного ионами Cr^{2+} и Fe^{2+} селенида цинка, позволяющей воспроизводимо создавать заданную концентрацию и требуемый профиль распределения легирующего компонента.

Для решения поставленной задачи в реакторе, традиционно используемом для синтеза CVD-ZnSe, были получены структуры ZnSe-Cr(Fe)-ZnSe: на полированную поверхность селенида цинка осаждали пленку легирующего компонента и далее осаждали (дорацивали) слой основного материала. На основании анализа термодинамически обусловленного состава продуктов наиболее подходящими прекурсорами оказались CrCl_3 и FeCl_2 , обладающие необходимым давлением насыщенного пара и не образующие побочных нелетучих продуктов в условиях синтеза. Определены оптимальные в термодинамическом приближении условия проведения процесса осаждения пленок: температура осаждения $\sim 600\text{--}700^\circ\text{C}$, давление ~ 100 Па, процесс осаждения предпочтительнее проводить в избытке цинка. Осаждение пленки Cr(Fe) на поверхность полированных подложек проводили восстановлением соответствующих прекурсоров парами цинка. Проведены исследования макрокинетических закономерностей осаждения пленок хрома и железа, получены зависимости скорости роста пленок от положения подложки по длине реактора, характеризующие продольный профиль осадка. Установлены оптимальные условия осаждения однородных пленок заданной толщины.

Варьирование толщины осажденного слоя легирующего компонента и параметров последующей термической обработки (длительности и температуры) в условиях баротермического воздействия или отжига синтезированных сэндвичей со структурой ZnSe-Cr(Fe)-ZnSe позволяло получать материал, в котором максимальное значение концентрации легирующего компонента достигается в объеме материала, а вблизи поверхности материал остается нелегированным.

Изготовлены образцы $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ и $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ с нулевой концентрацией легирующего компонента на поверхности. Эффективная концентрация ионов хрома и железа в объеме, определенная методом ИК-Фурье спектроскопии, находилась на уровне $10^{18}\text{--}10^{19}\text{ см}^{-3}$ и задавалась условиями проведения эксперимента. Проведено сравнение генерационных характеристик $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}^{2+}):\text{ZnSe}$ - лазеров, изготовленных из сред, полученных по представленной методике, и сред с максимальной концентрацией легирующего компонента на поверхности, полученных по традиционной методике. Показана повышенная лазерная стойкость полученных образцов к пробую на поверхности.

Материалы и световоды для среднего ИК-диапазона

50 ЛЕТ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКЕ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ: ДОСТИЖЕНИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Е.М. Дианов¹, В.Г. Плотниченко¹, М.Ф. Чурбанов², Г.Е. Снопатин²

1- Научный центр волоконной оптики РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38,
e-mail: dianov@fo.gpi.ru

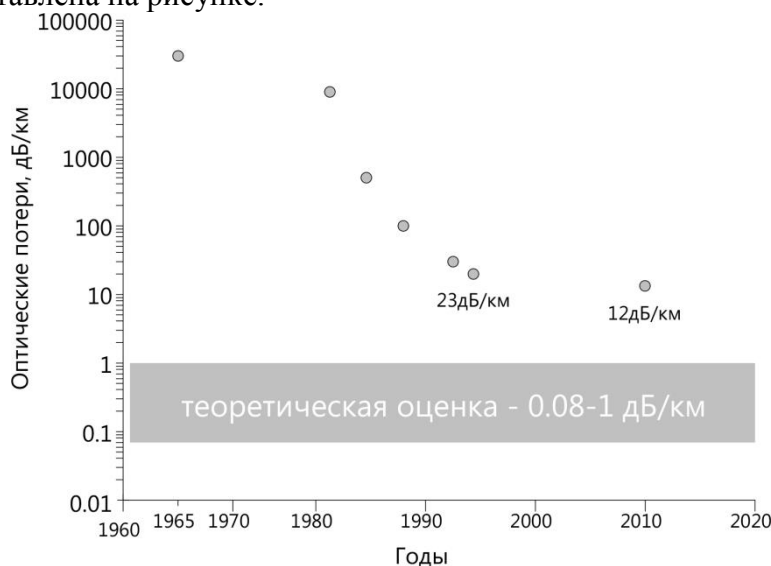
2- Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, 603950,
Н. Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, ИХВВ РАН,
e-mail: churbanov@ihps.nnov.ru

Семейство халькогенидных стекол (ХС) объединяет стекла из индивидуальных халькогенидов элементов 3-5 групп (В, Ga, La, Ge, As, Sb) и из смесей индивидуальных и условных стеклообразователей. Как перспективные оптические материалы они стали рассматриваться после обнаружения в 1950 г. хорошей прозрачности стекла As_2S_3 в среднем ИК-диапазоне и возможности ее улучшения путем глубокой очистки этого соединения [1]. Об изготовлении волоконных световодов из As_2S_3 сообщается в публикациях 1963 [2] и 1965 гг. [3]. Изготовленные волокна с отражающей стеклянной оболочкой имели диаметр сердцевины 5- 200 мкм. Пропускание волокна длиной 30 см в спектральном интервале 1,5- 2,5 и 4- 6,5 мкм составляло ~10 %. Из световодов были изготовлены нерегулярные жгуты для передачи оптического изображения.

Разработки и исследования свойств ХС, прежде всего оптических, стали более активными в 1970- 80 г.г. после впечатляющих успехов волоконной оптики на основе высокочистого кварцевого стекла и результатов теоретической оценки минимальных оптических потерь в материалах, прозрачных в более длинноволновом диапазоне. Для ХС были предсказаны оптические потери на уровне десятых-сотых долей дБ/км на длинах волн от 4 до 6 мкм [4,5] и высокая нелинейность оптических свойств. Волоконные световоды с такими характеристиками представляли новые возможности при решении ряда технических проблем в оптике и оптоэлектронике. Направлениями работ стали физико-химические основы получения ХС, их прекурсоров с более высокой химической и фазовой чистотой, развитие способов изготовления световодов из ХС, характеристика оптических и эксплуатационных свойств световодов. Проведенные научные и технологические разработки [6-13] выявили ряд обстоятельств общего и специфического характера, относящих ХС к числу наиболее интересных и сложных объектов химии высокочистых веществ и материалов. Свойства ХС, являющиеся функциональными для их волоконно-оптических применений (прозрачность, лазерная стойкость и механическая прочность), обнаружили очень высокую примесную чувствительность. Лимитируемые примеси в ХС представлены значительным числом химических элементов в виде различных соединений, в том числе с элементами- макрокомпонентами стекла. Были разработаны аналитические методики, позволяющие установить элементный состав, химическую и агрегатную форму присутствия примесей в ХС. Развитие техники измерения слабых оптических сигналов в ИК-диапазоне позволило определять малые оптические потери в образцах световодов [11] и регистрировать малоинтенсивные полосы селективного примесного поглощения. По спектрам пропускания волоконного световода в силу его большой протяженности стало возможным обнаруживать малые количества даже слабо поглощающих примесей. Спектроскопические исследования образцов стекол с заданным содержанием специально введенных примесей позволило определить их качественное и количественное влияние на про-

зрачность стекол. Содержание отдельных сильно поглощающих примесей (соединения водорода, кислорода, углерода), необходимое для достижения собственных потерь, не должно превышать 10^{-6} - 10^{-7} ат. %. Были установлены роль, происхождение и влияние на свойства стекол и световодов гетерофазных примесных включений как специфической группы примесей [12]. Содержание частиц размером не более 100 нм в ХС для волоконной оптики лимитируется на уровне 10^1 - 10^3 см⁻³.

Обнаружение сильного примесного влияния на характеристики халькогенидных световодов стимулировало работы по повышению чистоты халькогенов, мышьяка, выяснению природы и происхождению примесей в прекурсорах и стеклах. Было установлено, что основные источники примесей в ХС – простые и сложные вещества, используемые как компоненты шихты и загрязняющее действие материала контейнеров, в которых происходит плавление шихты и гомогенизация расплава стеклообразующих соединений. Были усовершенствованы методы глубокой очистки серы, селена, мышьяка от углерода, водорода, кислорода, кремния, от гетерофазных примесных включений. Снижения загрязняющего действия материала аппаратуры удалось достичь использованием новых прекурсоров и более чистых контейнерных материалов, снижением температуры гомогенизации стеклообразующего расплава. Получение стекол организуется так, что исключается контакт особо чистых исходных веществ и расплавов стекол с окружающей средой. В технологическую цепочку вводят операцию подготовки внутренней поверхности реакторов, имеющую целью удалить присутствующие на ней примеси. Результатом усилий стало получение ХС с содержанием лимитируемых примесей 10^{-6} - 10^{-7} и 10^{-6} мас. % в лучших и рутинных образцах, соответственно. Из наиболее чистых стекол системы As-S изготовлены световоды с минимальными оптическими потерями 12-14 дБ/км в интервале длин волн 3- 5 мкм [12]. В световодах из стекол с большим содержанием примесей оптические потери составляют 50- 200 дБ/км. Временная динамика оптических потерь в лучших образцах световодов из стекол системы As-S представлена на рисунке.



Динамика изменения оптических потерь в световодах из As₂S₃.

Световоды, изготовленные из стекол систем As-Se, Ge-As-S-Se, Ge-As-Se-Te, имеют оптические потери от 40 до 150 дБ/км в интервале 6- 9 мкм. Единичная длина волокна, используемая при исследовании прозрачности световодов в настоящее время составляет 150- 200 м, т.е. существенно выше, чем в первых образцах As-S волокон. Получение более чистых стекол позволило наблюдать тонкие факторы в строении и свойствах ХС, такие как дефекты сетки стекла в виде гомосвязей между элементами-

макрокомпонентами стекол и проявления их в спектрах поглощения световодов, взаимодействия примесных функциональных групп в расплавах и др.

Халькогенидные волоконные световоды были испытаны как элементы различных оптических и оптоэлектронных устройств. Была продемонстрирована их эффективность в ряде устройств для измерения температуры (технологической и медицинской пирометрии) в качестве волоконных химических сенсоров и др. [13].

Цели дальнейших разработок по халькогенидным стеклам и волоконным световодам видятся следующими:

- Углубление знаний об источниках несобственных оптических потерь на уровне 1-10 дБ/км в стеклах различных халькогенидных систем. Это предполагает установление вклада в потери самого материала и дефектов структуры волокна как волноводной структуры.
- Понижение содержания лимитируемых примесей в стеклах на 1-1,5 порядка по сравнению с достигнутым и повышение микрооднородности стекол.
- Разработка высокочистых ХС с новыми и (или) улучшенными функциональными свойствами: с широкой областью прозрачности, улучшенным пропусканием в заданных спектральных диапазонах, с повышенными устойчивостью к микроликвации и кристаллизации и др.
- Развитие технологий, обеспечивающих воспроизводимое изготовление стекол и световодов с заданным набором технических и эксплуатационных характеристик.
- Разработка новых типов световодов, реализующих уникальные свойства халькогенидных стекол. К ним относятся микроструктурированные световоды, световоды из стекол, легированных соединениями редкоземельных и переходных металлов, для изготовления волоконных лазеров, усилителей и преобразователей излучения среднего ИК-диапазона.

Перечисленные научные исследования и технологические разработки дадут новые сведения о свойствах и строении обширного класса веществ, оптические материалы и функциональные устройства нового уровня.

Литература

1. R. Frerichs, Phys. Rev., 1950, 78, p.643.
2. R.P. Standel, R.E. Hendricson. Infrared Physics, 1963, v.3, pp 223-227.
3. N.S. Kapany, R.J. Simms. Infrared Physics, 1965, v.5, pp 69-80.
4. Е.М. Дианов, М.Ю. Петров, В.К. Сысоев, В.Г. Плотниченко, Квантовая электроника, 1982, т.9, №4, 798-800.
5. M.E. Lines, J. Appl.Phys., 1984, v.55, N11, p.4058.
6. T. Kanamori, Y. Terunana, S. Takapashi, T. Migashita, J. of Lightwave technol. 1982, v.2, N5, p 607-613.
7. M.F. Churbanov. J. Non-Cryst.Solids, 1992, v.140, p.324.
8. Г.Г. Девярых, Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, И.В. Скрипачев, М.Ф. Чурбанов, Высокочистые вещества, 1991. №1, с.7-36.
9. G. Snopatin, V. Shiryaev, V. Plotnichenko, E. Dianov, M. Churbanov, Inorganic Materials, 2009, v.45, N13, p.1439.
10. M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, J. Non-Cryst. Solids, 2011, 357, pp 2352-2357. Proc. Int. Conf. on «Optical Properties of Highly Transparent Solids», ed. S. Mitra, B. Bendow, Watwrrville Valley, N.H., 1975.
11. M.F. Churbanov, V.G. Plotnichenko, Optical Fibers from High-Purity Arsenic Chalcogenide glasses in Glasses Semiconductor and Semimetals. III. Application of Chalcogenide, 2004, v.80, pp 209-230. Elsevier Academic Press.
12. G.E. Snopatin, M.F. Churbanov, A.A. Pushkin, V.V. Gerasimtnko, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko, J. of Optoelectronics and Advanced Materials, 2009, v.3, N7, p.889-671.
13. Chalcogenide glasses. Preparation, properties, applications, Edited by J.L. Adam and X. Zhang. Woodhead publishing Limited. 2014.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИТНО-МОЛИБДАТНЫХ СТЕКОЛ

А.А. Сибиркин

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского» (ННГУ),
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, просп. Гагарина, д. 23

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН (ИХВВ РАН),
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49

Традиционный способ получения теллуритно-молибдатных стекол основан на отверждении расплава смеси оксидов теллура, молибдена и других тяжелых элементов. Триоксид молибдена, входящий в состав шихты, в условиях синтеза стеклообразующего расплава претерпевает внутримолекулярное окислительно-восстановительное превращение, образуя оксидные производные молибдена (V). Следствием этого является снижение оптической прозрачности получаемых стекол в коротковолновой части их области пропускания.

Целью работы является разработка способов получения двойных и многокомпонентных теллуритно-молибдатных стекол с улучшенной оптической прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра.

Основным подходом к решению этой проблемы является варьирование природы исходных компонентов шихты. В качестве шихты для синтеза теллуритных стекол были использованы: 1) осадки, полученные действием аммиака на водные растворы соединений элементов, являющихся макрокомпонентами стекла; 2) неорганические кислоты и их соли, способные в индивидуальном состоянии при температуре получения стеклообразующего расплава разлагаться с образованием бинарных оксидов; 3) сложные оксиды элементов.

Исследованы закономерности совместного осаждения соединений теллура, молибдена, висмута и лантана из растворов, найдены условия пропорционального осаждения этих компонентов. Разработаны методы получения и очистки исходных соединений этих элементов, обеспечивающие получение стекол с низким содержанием примесей переходных металлов.

Исследована эволюция твердых фаз в процессе нагревания шихты, образованной веществами перечисленных выше классов, в процессе их совместного нагревания до превращения в стеклообразующий расплав. Найдены условия гомогенизирующего плавления шихты, обеспечивающие получение стекол с улучшенной прозрачностью в видимой и ближней ИК областях спектра.

Показано, что эффективным способом улучшения оптической прозрачности получаемых теллуритно-молибдатных стекол в коротковолновой части области пропускания является применение окислителей в составе исходной шихты, снижение продолжительности и температуры гомогенизирующего плавления.

Установлено, что термические свойства стекол равного состава, полученные из соединений перечисленных выше классов, аналогичны таковым для стекол, полученным из бинарных оксидов.

Сформулированы преимущества и недостатки использования шихты различной природы для синтеза теллуритно-молибдатных стекол. Показано, что применение новых методик позволяет получить двойные и многокомпонентные теллуритно-молибдатные стекла с улучшенными оптическими свойствами.

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА И СВЕТОВОДЫ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 3-15 МКМ

В.С. Ширяев

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, shiryaev@ihps.nnov.ru

Световоды на основе халькогенидных стекол перспективны для передачи мощного излучения СО и СО₂ лазеров, создания дистанционных сенсоров, волоконных лазеров, оптоэлектронных и нелинейных устройств среднего ИК-диапазона. Для световодов спектрального диапазона 3-15 мкм применимы высокочистые по лимитируемым примесям стекла систем As-Se, Ge-Se, As-Se-Te, Ge-As-Se-Te, Ge-Te-X (X – стабилизирующая добавка) с составами, устойчивыми к кристаллизации. Однако стекла на основе мышьяка и селена имеют длинноволновый край пропускания вблизи 10,6 мкм, определяемый многофононным поглощением связей As-Se, Se-Se и Ge-Se. Поэтому низкие оптические потери в области 5-15 мкм в световодах из халькогенидного стекла могут быть достигнуты тремя путями: 1) получение микроструктурированных световодов с поллой сердцевинной; 2) получение световодов на основе высокочистых теллуридных стекол, не содержащих мышьяк и селен; 3) получение световодов из халько-йодидных стекол.

Получены опытные образцы микроструктурированных световодов с поллой сердцевинной из высокочистых стекол $As_{30}Se_{50}Te_{20}$, $As_{40}S_{30}Se_{30}$, As_2S_3 диаметром 700-900 мкм. Исследование пропускания полученных световодов длиной до 1,5 метров показало их прозрачность в диапазоне 2-11 мкм и возможность передачи излучения СО₂-лазера. Минимальные оптические потери в световодах с 8 капиллярами составили 3 дБ/м на длине волны 3 мкм и 4 дБ/м на 10,6 мкм, а в световоде из 10 капилляров – около 1 дБ/м в области 2-5 мкм.

Получены высокочистые стекла систем $(GeTe_4)_{100-y}X_y$ (X – Se, Ga, I или AgI), исследованы их термические и оптические свойства. Образцы стекла $Ge_{21}Te_{76}Se_3$ и $Ge_{15}Ga_{10}Te_{75}$ толщиной 2 мм прозрачны в спектральных интервалах 1,7-23 мкм и 1,8-27 мкм, соответственно. Из полученных стекол изготовлены бесструктурные световоды. Минимальные оптические потери в световоде из $Te_{76}Ge_{21}Se_3$ составили 7 дБ/м на длине волны 10,6 мкм. При криостатировании световодов оптические потери уменьшаются в 3-5 раз. Установлены составы стекол системы $GeTe_4$ -AgI с низкой кристаллизующей способностью. Значение коэффициента объемного поглощения на длине волны 10,6 мкм, определенное методом лазерной калориметрии, составило 700 дБ/км. Обнаружена склонность к ликвации и кристаллизации в процессе вытяжки световода.

Установлено, что в системе As-Se низкую кристаллизационную способность имеют стекла в разрезе $As_{35}Se_{65}$ - $As_{38}Se_{62}$, а также стекла $As_{46}Se_{54}$, $As_{48}Se_{52}$ со сверхстехиометричным содержанием мышьяка. Получены образцы стекол с рекордно низким содержанием примесей: кислород – 0.5 ppm, углерод – <0.5 ppm, водород – 0.02 ppm, кремний – 0.1 ppm, переходные металлы – <0.05 ppm. Из стекла $As_{35}Se_{65}$ получены световоды с минимальными оптическими потерями <50 дБ/км на длине волны 2.7 мкм. Разработан способ получения массивных образцов халькогенидных стекол систем Ge – Se – I и Ge – Sb – Se – I на основе взаимодействия расплава халькогенов и летучих йодидов элементов в реакторе с массообменной секцией для селективного удаления выделяющегося йода. Снижение температуры и продолжительности синтеза халькогенидных стекол за счет использования летучих и легкоплавких йодидов р-элементов позволяет снизить поступление примесей из кварцевой аппаратуры. Получены опытные образцы световодов из халько-йодидных стекол.

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМ Ge-S-I и Ge-Sb-S-I ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.С. Лобанов, Л.А. Мочалов

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН

Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.

E-mail: lobanov@ihps.nnov.ru

Халькогенидные стекла являются перспективным материалом для производства оптических, полупроводниковых и фоточувствительных компонентов ИК-диапазона. По сравнению с халькогенидными стеклами, халькогенидные стекла характеризуются меньшей склонностью к кристаллизации, более длинноволновым многофоновым краем пропускания, а также способностью в большей степени растворять редкоземельные металлы. Традиционно исходными веществами для синтеза шихты халькогенидных стекол служат соответствующие элементы. Высокая температура и длительное время синтеза приводят к значительному загрязнению стекол материалом аппаратуры.

Повышение степени чистоты стекол может быть достигнуто в процессе плазмохимического осаждения из газовой фазы. Использование плазмы позволяет осуществлять химические превращения при значительно низких температурах стенок реактора в сравнении с термическим методом активации реакций. Снижение температуры в сочетании со снижением доли стеклообразующей шихты, контактирующей со стенками реактора на стадии синтеза, позволяет снизить содержание кремния (основного компонента материала реактора) в получаемых стеклах.

Целью данной работы являлось исследование возможности получения стекол систем Ge-S-I и Ge-Sb-S-I плазмохимическим осаждением из газовой фазы в условиях неравновесной низкотемпературной аргоновой плазмы с использованием летучих йодидов макрокомпонентов и элементарной серы, а также исследование физико-химических свойств полученных стекол.

Впервые получены стекла системы Ge-S-I плавлением твердых продуктов взаимодействия паров S и GeI₄ в низкотемпературной аргоновой плазме емкостного разряда.

Установлено влияние отдельных параметров процесса (температура стенок реактора, общее давление в системе) на состав получаемых стекол. Установлено, что как при увеличении температуры стенок реактора, так и при увеличении давления в системе содержание йода в стекле возрастает.

Установлено, что для системы Ge-S-I увеличение содержания серы в парогазовой смеси не приводит к значительному увеличению ее содержания в получаемом стекле. Соотношение Ge:S в получаемых стеклах при этом находится в интервале 1:(2.18-2.46) (моль).

Впервые получены стекла системы Ge-Sb-S-I плавлением твердых продуктов взаимодействия паров S, GeI₄ и SbI₃ в низкотемпературной аргоновой плазме емкостного разряда. Получены стекла с содержанием Sb до 4.2 мол. %, S до 71.8 мол. %.

Показано, что в процессе синтеза значительно не проявляется загрязняющее действие материала аппаратуры. Содержание кремния в стеклах не превышает $3 \cdot 10^{-5}$ мас. %. Оптические свойства полученных стекол сопоставлены со свойствами стекол, полученных традиционным методом.

НЕЛИНЕЙНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ ВБЛИЗИ КРАЯ ПОЛОСЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Е.А. Романова¹, Ю.С. Кузюткина¹, Е.П. Денисова¹, С. Гизар²

1 - Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
410012 г.Саратов, ул. Астраханская 83, romanova@optics.sgu.ru

2 - CNRS-Ecole Polytechnique, Палезо, Франция

Халькогенидные стекла представляют интерес для создания компактных нелинейных оптических устройств ИК диапазона. В докладе представлены результаты измерений временной динамики нелинейного оптического отклика в образцах халькогенидных стекол системы $As_{40}S_xSe_{60-x}$ при облучении фемтосекундными лазерными импульсами с пиковой длиной волны 0.79 мкм. Составы стекол подбирались таким образом, чтобы пиковая частота импульсов приходилась на область Урбаха ($x=0,10,15,20$) или область слабого поглощения ($x=30,40,45,60$), т.е. те области, где нелинейный оптический отклик халькогенидных стекол еще мало исследован.

В эксперименте использовался интерферометрический метод «накачка-зондирование» [1], основанный на измерении разности фаз двух пробных лазерных импульсов, которая пропорциональна изменению показателя преломления, наведенному в образце импульсом накачки (длительность импульсов 50 фс, частота повторения 20 Гц, энергия импульса накачки 0.2-16 мкДж).

По результатам измерений определялись значения нелинейных оптических коэффициентов преломления и поглощения и сравнивались с результатами теории нелинейного оптического отклика кристаллических полупроводников [2], где определяющим параметром является оптическая ширина запрещенной зоны (для аморфных полупроводников, к каковым относятся халькогенидные стекла, такой теории в настоящее время не существует). Полученные значения коэффициента двухфотонного поглощения исследуемых стекол совпали, в пределах погрешности измерений, с расчетными значениями на длине волны 0.79 мкм для прямозонных кристаллических полупроводников. Керровская постоянная исследуемых стекол, в отличие от прямозонных кристаллических полупроводников, вблизи края полосы фундаментального поглощения имеет, как оказалось, только положительные значения.

Характер временной динамики нелинейного оптического отклика исследуемых стекол зависит от того, на какую область приходится пиковая частота импульса накачки [3]. При облучении в области слабого поглощения время перехода фотоиндуцированных носителей заряда в связанные состояния в запрещенной зоне зависит от энергии импульса накачки. При облучении в области Урбаха время перехода в связанные состояния не зависит от энергии импульса накачки, но зависит от отношения энергии фотона накачки к оптической ширине запрещенной зоны исследуемого состава стекла.

Полученные результаты представляют интерес для развития технологии модификации оптических стекол фемтосекундными лазерными импульсами, в задачах разработки широкополосных источников когерентного излучения ближнего и среднего ИК диапазона.

Литература

1. Mao S S, Quere F, Guizard S, Mao X, Russo R E, Petite G, Martin P 2004 *Appl.Phys.A* **79** 1695
2. Sheik-Bahae M, Van Stryland E W, Hagan D J, Hutchings D C 1991 *IEEE J. of Quantum Electron.* **27** 1296
3. Romanova E A, Kuzutkina Yu S, Konyukhov A I, Abdel-Moneim N, Seddon A B, Benson T M, Guizard S and Mouskeftaras A, *Opt. Engineering.* 2014 **53** 071812

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛА

С.В.Корсакова, Е.А.Романова

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
410012 г.Саратов, ул. Астраханская 83, korsakova92@yandex.ru

Контроль состояния окружающей среды в городах, на предприятиях и объектах природы необходим для охраны здоровья людей и обеспечения экологической безопасности. Методы спектроскопии среднего ИК – диапазона, в котором находятся фундаментальные полосы поглощения атмосферных и промышленных газов, являются надежным средством определения химического состава воздуха и воды. Основными материалами для создания оптических датчиков среднего ИК – диапазона являются кремний и халькогенидные стекла.

Как показано в работах [1,2], чувствительность интегрально-оптических датчиков, работающих на основе метода вытекающей волны, зависит от числа направляемых мод. В данной работе для двумерной структуры, состоящей из волновода и подложки, рассчитываются поперечные профили направляемых ТЕ мод, для каждой моды определяется доля мощности, распространяющаяся в исследуемой среде (воздух или вода). Рассчитывается чувствительность датчика в режиме одномодового и многомодового распространения монохроматического излучения на длине волны 1.5 мкм. Проводится сравнение структуры из халькогенидного стекла (сердцевина As_2Se_3 , подложка As_2S_3) со структурой SOI (silicon-on-insulator) (Рис.1).

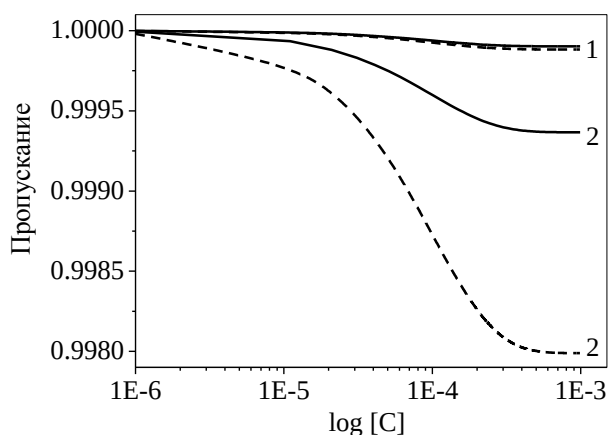


Рис. 1. Пропускание чувствительного элемента датчика от логарифма концентрации исследуемого вещества в воздухе для структуры из халькогенидного стекла (сплошные линии) и SOI (штриховые линии). 1 – с учетом полного числа мод структуры (для SOI $N=20$, для халькогенидной структуры $N=10$), 2 – с учетом только высших мод (для SOI $N=10-20$, для халькогенидной структуры $N=5-10$). Толщина сердцевин 6 мкм.

Результаты были получены в приближении равных амплитуд направляемых мод. Видно, что выходная характеристика датчика зависит от того, сколько направляемых мод учитывается в расчете. Таким образом, меняя амплитуды мод, можно оптимизировать выходную характеристику датчика. Для этого можно подбирать условия возбуждения мод в чувствительном элементе, геометрию и материал структуры.

Литература

1. Thomas Lee S, Nibu A. George, P. Sureshkumar, P. Radhakrishnan, C. P. G. Vallabhan, and V. P. N. Nampoori. Chemical sensing with microbent optical fiber. - *Optics Letters* - Vol. 26 (2001), p.1541-1543
2. P. Suresh Kumar, C. P. G. Vallabhan, V. P. N. Nampoori, V. N. Sivasankara Pillai and P. Radhakrishnan. A fibre optic evanescent wave sensor used for the detection of trace nitrites in water. – *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* – Vol. 4 (2002), p.247–250

ВОЛЬФРАМАТ-ТЕЛЛУРИТНЫЕ СТЁКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ Er_2O_3

*В.В. Дорофеев¹, А.Н. Моисеев¹, С.Е. Моторин¹, А.М. Кутьин¹, А.Д. Плехович¹,
В.В. Колташев², А.Ф. Косолапов², В.Г. Плотниченко²*

1 – Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
г. Н. Новгород, ул. Тропинина 49 (dorofeev@ihps.nnov.ru)

2 – Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, ул. Вавилова 38

ИК-граница прозрачности стёкол на основе диоксида теллура сдвинута в более длинноволновую область, а растворимость оксидов редкоземельных элементов намного более высокая по сравнению с кварцевыми стёклами. Более низкая энергия фононов даёт возможность использовать дополнительные излучательные переходы. Предшествующие работы по развитию методик получения исходных оксидов и теллуритных стёкол высокой чистоты [2] и волоконных световодов на их основе с низкими оптическими потерями [3] позволили выполнить исследования свойств ионов эрбия в матрице теллуритных стёкол с чрезвычайно низким содержанием оптически активных 3d-металлов и гидроксильных групп.

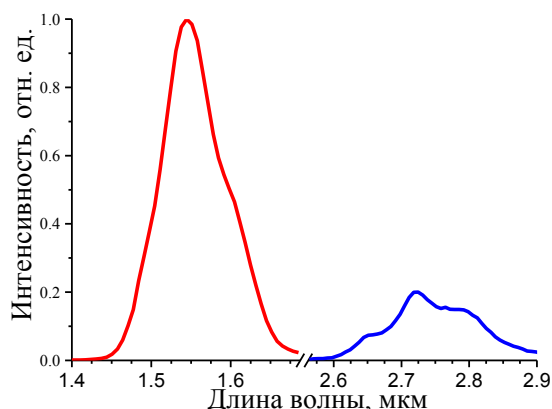


Рис. 1 Спектральная зависимость интенсивности люминесценции в полосах 1,55 и 2,75 мкм для теллуритного стекла с 1 % мол. Er_2O_3

Стёкла получали плавлением смеси оксидов в тиглях из золота или платины внутри реактора из кварцевого стекла в атмосфере очищенного кислорода. После нескольких часов плавки при 800 °С расплав выливали в пробирку из кварцевого стекла, затем образцы отжигались при температуре стеклования. Были приготовлены серии образцов теллуритного стекла с содержанием оксида эрбия от 0 до 4 % мол. и с различной концентрацией гидроксильных групп.

Установлено, что добавление оксида эрбия не влияет на температуру стеклования и теплоёмкость стёкол и не

ухудшает устойчивость стёкол к кристаллизации. Легированные эрбием стёкла прозрачны в диапазоне длин волн 0,4–5,2 мкм, зависимости коэффициента поглощения в максимумах полос на 975 и 1520 нм от концентрации эрбия линейные. В стёклах, легированных оксидом эрбия, достигнуто столь же низкое содержание гидроксильных групп, как и в стёклах без эрбия. При возбуждении на 975 нм получены широкие интенсивные полосы фотолюминесценции с максимумами на 1,55 и 2,75 мкм (рис. 1). Интенсивность люминесценции растёт с увеличением концентрации оксида эрбия, зависимости для обеих полос не содержат экстремумов и близки к линейным. Интенсивность люминесценции увеличивается с уменьшением содержания гидроксильных групп. Время затухания люминесценции для полосы 2,75 мкм составляет в образце с наименьшим содержанием гидроксильных групп 112 мкс.

Литература.

1. V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov et al., High purity $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-(La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ glasses for fiber-optics, *Optical Materials* 33, 1911–1915 (2011)
2. V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov et al., Production and properties of high purity $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-(La}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3)$ and $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 357, 2366–2370 (2011)
3. V. Dorofeev, A. Moiseev et al., Tungstate-tellurite glass fibers for spectral region up to 3 μm , in *Advanced Photonics Congress, OSA Technical Digest* (online), Optical Society of America, 2012, paper JM5A.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ge – S – I ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

А.П. Вельмузов, М.В. Суханов, Е.А. Шегулова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
E-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru

Халькогенидные стекла системы Ge – S – I являются перспективными материалами для инфракрасной волоконной оптики. Они обладают высокой прозрачностью в спектральном диапазоне 0.5–10 мкм, высокими значениями температур стеклования (до 480 °C), способностью растворять редкоземельные элементы и низкой токсичностью по сравнению со стеклами на основе сульфида мышьяка. К настоящему времени свойства стекол системы Ge – S – I исследованы недостаточно для надежного установления составов, пригодных для изготовления волоконных световодов. В связи с этим целью работы было экспериментальное определение составов стекол системы Ge – S – I, обладающих высокой оптической прозрачностью и низкой склонностью к кристаллизации.

Были получены стекла составов, соответствующих квазибинарному разрезу $\text{GeS}_2 - \text{GeI}_4$ с содержанием йода 5, 8, 10, 12, 15, 17 ат. %, и $[\text{GeS}_x]_{90}\text{I}_{10}$, где $x = 1.5, 1.7, 2.0, 2.3, 2.45, 2.6$. Синтез проводили взаимодействием йодида германия(IV), германия и серы в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при температуре 750–800 °C в течение двух часов. Установлено, что кристаллизационная устойчивость стекол в системе $\text{GeS}_2 - \text{GeI}_4$, определяемая объемной долей кристаллической фазы в образце после отжига при 620 °C, монотонно возрастает при увеличении содержания йода от 5 до 17 ат. %. Для стекол $[\text{GeS}_x]_{90}\text{I}_{10}$ склонность к кристаллизации максимальна при $x = 2.0$. На рентгенограммах стекол составов $[\text{GeS}_{1.5}]_{90}\text{I}_{10}$ и $[\text{GeS}_{2.6}]_{90}\text{I}_{10}$, отожженных при 620 °C, не проявляются рефлексы отражения от кристаллографических плоскостей и образцы остаются прозрачными. В оптический микроскоп в объеме стекол наблюдаются единичные кристаллы призматической формы размером не более 30 мкм. Методом электронной микроскопии в стеклах обнаружены включения некристаллической природы, размер и количество которых зависит от состава и условий получения стекла. Установлены закономерности изменения температуры стеклования, кристаллизации и начала убыли массы образцов при нагревании от их химического макросостава. Коротковолновый край пропускания стекол находится в диапазоне 460–550 мкм и смещается в видимую область при уменьшении содержания йода и при приближении значения x к двум. Длинноволновый край пропускания исследованных образцов простирается до 10 мкм и его положение практически не зависит от состава стекла.

Впервые из стекол системы Ge – S – I тигельным методом вытянуты волоконные световоды длиной 20–30 м и диаметром 300–600 мкм. Минимальные оптические потери в световоде, вытянутом из стекла $86\text{GeS}_2 - 14\text{GeI}_4$ (17 ат.% I), составили 2.7 дБ/м на длине волны 5.1 мкм; в световоде из стекла $[\text{GeS}_{1.5}]_{90}\text{I}_{10}$ – 14.5 дБ/м на длине волны 5.0 мкм. Установлено, что основной причиной высокого уровня оптических потерь являются результаты ликвационных и кристаллизационных процессов, протекающие при получении стекла и вытяжки волоконного световода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31730 мол_а).

НАНО- И МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИК-СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$

А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, В.С. Корсаков, С.В. Фатьянов

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Мира 19, l.v.zhukova@urfu.ru

Проведена комплексная работа по моделированию, анализу, изготовлению и исследованию ИК-световодов различной структуры. «Потребительские» свойства ИК-световодов: оптические, прочностные и другие, а также его стоимость определяются, в первую очередь, затратами на производство материалов и их химическим составом. Состав напрямую влияет на показатель преломления и структуру получаемых световодов. «Базовым» материалом для моделирования, расчета и изготовления ИК-световодов являлись ранее разработанные нами кристаллы твердых растворов системы AgCl – AgBr [1] и новые кристаллы на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, технология получения и основные свойства которых описаны в работе [2].

Существует определенная зависимость поглощения электромагнитного излучения от размера зерен и состава поликристаллического материала, через который оно проходит. Для установления этой зависимости использовали ИК-световоды трех составов. Спектры их пропускания снимали на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu) с делителем КВг в диапазоне 1,28 – 28,7 мкм (рис. 1). В анализируемом диапазоне длин волн наилучшим пропусканием обладает волокно, структура которого образована зернами со средним размером 95 нм, состава $\text{Ag}_{0,92}\text{Tl}_{0,08}\text{Br}_{0,92}\text{I}_{0,08}$.

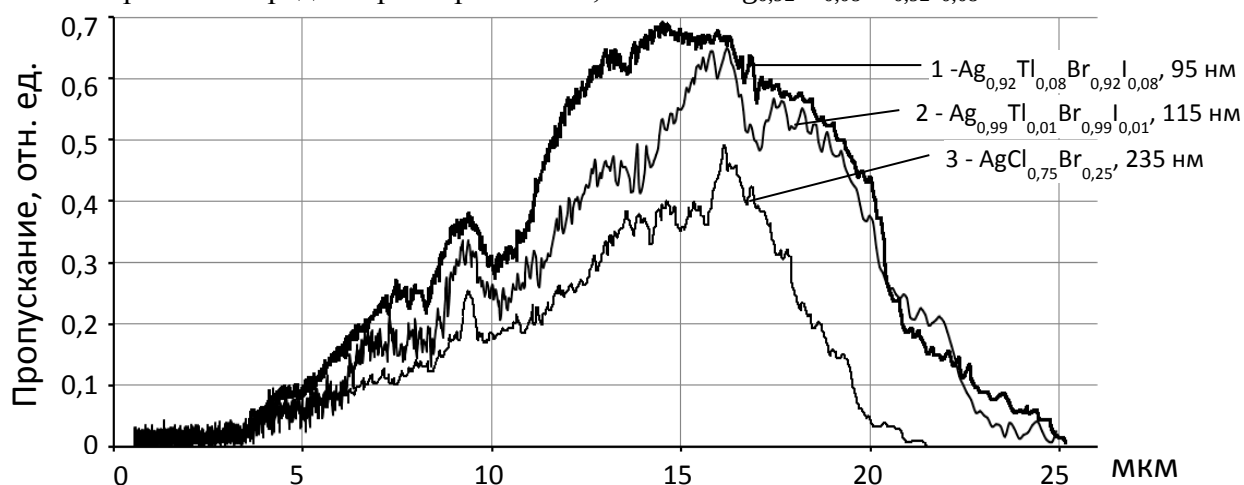


Рис. 1. Спектры пропускания образцов ИК-световодов длиной 0,5 м в зависимости от среднего размера зерен

На рис. 2, 3, 4 представлены фотографии структуры среза ИК-световодов в зависимости от режимов экструзии и состава кристаллов. Световод на рис. 2 имеет состав $\text{AgCl}_{0,75}\text{Br}_{0,25}$ и получен при температуре экструзии 170 °С и давлении 1100 МПа на заготовку диаметром 10 мм. На рис. 3 и 4 представлены световоды составов $\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Br}_{0,99}\text{I}_{0,01}$ и $\text{Ag}_{0,92}\text{Tl}_{0,08}\text{Br}_{0,92}\text{I}_{0,08}$, полученные при температуре экструзии 180 и 190 °С и давлении 950 и 800 МПа на заготовку диаметром 10 мм, соответственно. Электронно-микроскопические изображения световодов получены с помощью растрового электронного микроскопа FEI CM 30 с регистрацией вторичных электронов. Микроскоп позволяет получать изображения различных объектов с увеличением до 100 000 крат. Определение среднего размера зерна проводилось с помощью программы CellSens Standart.

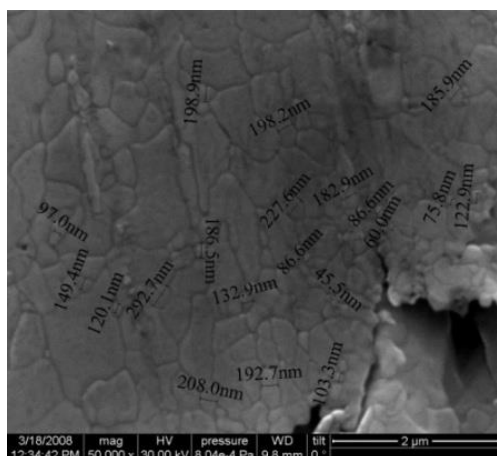


Рис. 2. Средний размер зерен ИК-световода – 237 нм.

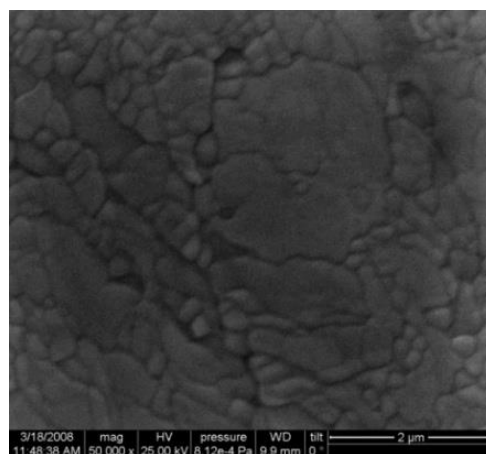


Рис. 3. Средний размер зерен ИК-световода – 115 нм.

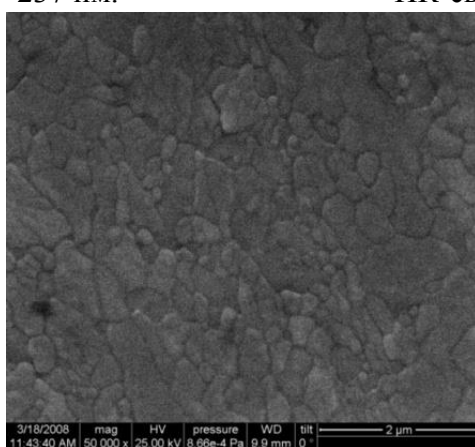


Рис. 4. Средний размер зерен ИК-световода – 95 нм

Литература

1. Жукова Л.В., Примеров Н.В., Корсаков А.С., Чазов А.И. Кристаллы для ИК-техники $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$ и световоды на их основе. //Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1516-1521.
2. Корсаков А.С., Жукова Л.В. Кристаллы для ИК-волоконной оптики. Физико-химические основы получения твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК-волоконной оптики. LAP Lambert academic publishing. 146 с. 2011.

THULIUM DOPED CHALCOGENIDE GLASS FIBER

A. Galstyan, I. Skripachev, S.H. Messaddeq, M. El Amraoui, T. Galstian and Y. Messaddeq
The Center for Optics, Photonics and Lasers (COPL), Laval University, Quebec, Canada
ani.galstyan.1@ulaval.ca

As₂S₃ glass is well known to present high thermal stability, an infrared transparency window up to 7 mkm and can be readily fabricated into fibers. However a major drawback is that the solubility of rare-earth (RE) ions is very low in these glasses. Based on previous studies, the RE solubility in chalcogenide glasses increases significantly with the addition of Gallium (III) to the host [1,2]. On the other hand, the Tm³⁺ ions, widely studied in glass fibers for optical amplification at 1.4 mkm, present an interesting transition for the near-IR applications above 2.0 mkm.

The aim of this work is to evaluate the Tm³⁺-doped As-S-Ga glass as a potential fiber laser source operating in near-mid spectral region.

Absorption and emission spectra were recorded from visible to mid-IR and strong emission bands around 0.8 mkm (³H₄, ³H₆), 1.2 mkm (¹G₄, ³H₄), 1.4mkm (³H₄, ³F₄), 1.8 mkm (³F₄, ³H₆) and 2.3 mkm (³H₄, ³H₅) wavelengths was obtained under the excitation at 700 nm.

Experimental results were compared with those obtained from a Judd-Ofelt analysis based on the absorption cross-sections of all observable transitions. We optimized the concentrations ratio of the GaIII and the Tm3 in As-S-Ga glasses, which enabled to produce optimal physical and optical properties for achieving low-loss optical fiber with higher luminescence efficiency.

Core/clad Tm³⁺-doped As-S-Ga fiber was successfully drawn using a double-crucible technique.

Fluorescence signals in the mid-IR range were clearly observed in these fibers.

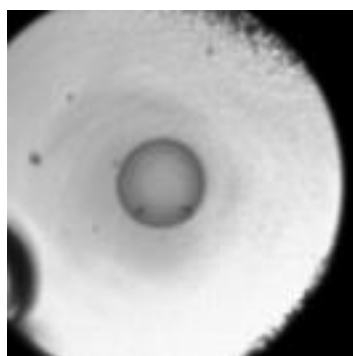


Fig. 1. Optical microscope picture of Tm³⁺ doped As-S-Ga glasses fiber

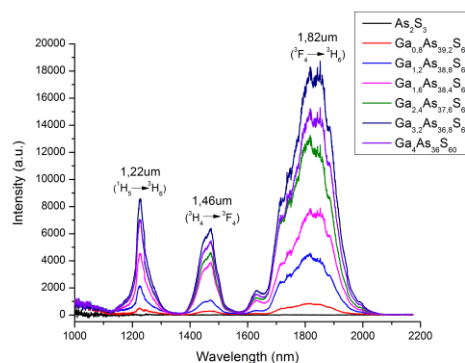


Fig.2. Luminescence spectra of 0.2 %Tm doped chalcogenide glass

References

1. J. Heo, J.M. Yoon, S.Y. Ryou. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La³⁺ in GeS₂-Ga₂S₃glasses, J. Non-Cryst. Solids 238 (1998) 115-123.
2. A.B. Seddon, Z.Tang, D. Furniss, S. Sujecki, T.M. Benson. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers. Optics Express, Vol.10, No25 (2010) 26704-26713.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ С ШИРОКИМ ИК ДИАПАЗОНОМ ПРОПУСКАНИЯ

Л.В. Мусеева¹, С.Х. Батыгов¹, Л.Н. Дмитриук¹, М.Н. Бреховских²

1 Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 ГСП-1 Москва, ул. Вавилова, д.38, e-mail: lmois@lst.gpi.ru

2 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва
ГСП-1, Ленинский пр., д.31, e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Стеклообразные и стеклокристаллические материалы с низкочастотным фоновым спектром, активированные РЗЭ, представляют интерес для ИК лазеров и апконверсионных лазеров из-за малых безизлучательных потерь. К подобным материалам относятся фторцирконатные стекла и стеклокерамика на их основе.

Хлорсодержащие стекла на основе тетрафторида гафния имеют более широкий ИК диапазон пропускания и меньшие релаксационные потери по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. Получение фторидных хлор- и бромсодержащих стекол усложняется из-за гигроскопичности исходных хлоридов и бромидов, что приводит к увеличению концентрации кислородных примесей, а также снижению концентрации легколетучих хлоридов и бромидов гафния в процессе синтеза стекла и, как следствие, неконтролируемому изменению состава и свойств стекол.

Разработан способ получения фторидных хлор- и бромсодержащих стекол с малой концентрацией поглощающих в ИК диапазоне кислородсодержащих примесей, с одновременным предотвращением испарения тяжелых галогенов в процессе синтеза. Суть предлагаемого способа заключается в герметизации объема тигля во время синтеза и устранении контакта расплава с окружающей газовой атмосферой как во время синтеза, так и во время литья. Для реализации поставленной цели предложено проводить синтез в контейнере, герметизированном слоем расплава стекла в зазоре между стенками контейнера и пробкой, удерживаемой в этом зазоре силой поверхностного натяжения, с последующим сочленением тигля с литейной формой, удалением пробки и выливанием расплава в форму без контакта расплава с окружающей тигель и форму газовой средой. Эффективность предлагаемого способа проверялась путем определения коэффициентов поглощения в максимуме поглощения гидроксильной группы (2,9 мкм) на спектрах пропускания стекол. По массовым потерям в предположении, что они определяются испарением тетрахлорида гафния, оценено изменение состава стекол.

Таблица

Соотношение Cl/F, коэффициент поглощения на $\lambda=2,9$ мкм в стеклах, синтезированных из шихты состава $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 16\text{NaF}$ (в шихте соотношение Cl/F = 1/7).

	Соотношение Cl/F	коэффициент поглощения на $\lambda=2,9$ мкм, см^{-1}	Расчетный состав стекла
Стекло, полученное обычным способом	1/10	0,025	$55\text{HfF}_4 \cdot 14\text{BaCl}_2 \cdot 7\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 17\text{NaF}$
Стекло, полученное предложенным способом	1/7,5	0,005	$57\text{HfF}_4 \cdot 18\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{InF}_3 \cdot 16\text{NaF}$

Результаты анализа указывают на значительное снижение концентрации гидроксильной группы и незначительное изменение состава стекла от состава шихты при синтезе в соответствии с предлагаемой методикой.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ грант № 15-03-02507

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ge – S, ЛЕГИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ

М.В. Суханов¹, Л.Д. Исхакова², Р.П. Ермаков²

¹ – Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, e-mail: mrmaks@yandex.ru

² – Научный центр волоконной оптики Российской академии наук,
Москва, ул. Вавилова, 38

Стекла на основе сульфида германия, допированные висмутом, обладают люминесценцией в ближнем ИК-диапазоне и являются перспективными материалами для создания волоконных лазерных усилителей. Актуальной задачей является исследование химического состояния висмута в таких стеклах и его поведения при их термообработке и кристаллизации.

В работе получены и исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), высокотемпературной рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцы состава GeS_x ($1.2 \leq x \leq 2.3$), содержащие 0.5 ат. % висмута.

По данным РФА образцы с $x = 1.35, 1.4, 1.5, 2.3$ были рентгеноаморфными и не содержали кристаллических включений, образцы с $x = 1.2$ и 1.6 имели в качестве примесей небольшую долю кристаллических фаз GeS и $\alpha\text{-GeS}_2$ соответственно. Образцы с $x = 1.7$ и 1.9 в условиях синтеза и закалки полностью закристаллизовались. Результаты электронной сканирующей микроскопии стекла $\text{GeS}_{1.6}+0.5\text{Bi}$ в Z-контрасте свидетельствуют, что висмут концентрируется в областях вокруг включений микрокристаллов $\alpha\text{-GeS}_2$, а сами кристаллы его не содержат.

Результаты высокотемпературной рентгенографии показали, что при кристаллизации стекол в процессе нагревания до 550°C выделяется низкотемпературная модификация $\beta\text{-GeS}_2$, а при их охлаждении на рентгенограммах наблюдаются рефлексy отражения, характерные для металлического висмута. Повторное нагревание образца до 300°C приводит к их исчезновению (висмут плавится или растворяется в стекле). Появление металлического висмута в процессе кристаллизации стекол позволяет предположить, что висмут находится в составе стекла в низкоокисленном состоянии и легко подвергается восстановлению. Это предположение согласуется с расчетами концентрации Bi^0 и Bi^{3+} в конденсированной фазе в системах $\text{GeS}_x+0.5\text{Bi}$, где $x = 1.35, 1.5, 1.7, 2.3$ методом минимизации термодинамического потенциала. Концентрация Bi^0 достигает максимального значения при температуре 660°C для систем с $x = 1.35, 1.5, 1.7$. Наибольшее содержание висмута в форме Bi^0 наблюдается для $\text{GeS}_{1.5}+0.5\text{Bi}$. В системе $\text{GeS}_{2.3}+0.5\text{Bi}$ единственной формой висмута в конденсированной фазе является сульфид висмута(III).

Измеренные методом ДСК температуры стеклования и кристаллизации стекол согласуются с данными высокотемпературной рентгенографии и зависят от состава образца. С увеличением содержания серы t_g стекла увеличивается от 351 до 381°C , растёт и температура начала кристаллизации от 402 до 526°C . При нагревании стекол $\text{GeS}_{1.2}+0.5\text{Bi}$ и $\text{GeS}_{1.35}+0.5\text{Bi}$ в соответствии с фазовой диаграммой системы Ge – S кристаллизуются GeS и GeS_2 , но отсутствует фазовое превращение $\beta\text{-GeS}_2 \rightarrow \alpha\text{-GeS}_2$ с характеристической температурой 520°C . Для стекол с $x \geq 1.5$ наблюдается кристаллизация лишь GeS_2 .

Таким образом, показано, что висмут в стеклах системы Ge – S может находиться в низкоокисленном состоянии и в процессе кристаллизации стекол не включается в кристаллическую структуру дисульфида германия.

ЦИНК-ТЕЛЛУРИТНЫЕ СТЁКЛА ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

*С.Е. Моторин¹, В.В. Дорофеев¹, А.Н. Моисеев¹, А.М. Кутьин¹, А.Д. Плехович¹,
В.В. Колташев², В.Г. Плотниченко²*

1 – Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
г. Н. Новгород, ул. Тропинина 49 (dorofeev@ihps.nnov.ru)

2 – Научный центр волоконной оптики РАН, г. Москва, ул. Вавилова 38

Цинк-теллуритные стёкла представляют собой класс многокомпонентных оксидных стёкол на основе TeO_2 с добавлением до 30 % ZnO , в качестве других компонентов часто используют оксиды щелочных или редкоземельных металлов. Они обладают более широкой областью пропускания, меньшей энергией фононов, более низкими температурами стеклования и размягчения, чем большинство других составов, в том числе активно исследуемых вольфрамат-теллуритных стёкол. Высокие значения показателя преломления, химическая устойчивость, высокие нелинейность оптических свойств и растворимость редкоземельных элементов делает их перспективными для создания активных оптических устройств.

Синтез серий составов стёкол на основе $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ с добавлением модифицирующих компонентов - La_2O_3 , Na_2O , Bi_2O_3 в различных концентрациях проводился в платиновых или золотых тиглях внутри герметичной установки из кварцевого стекла. Плавка шихты и формование образцов проводили в потоке кислорода, очищенного до содержания паров $\text{H}_2\text{O} \leq 10^{-5}$ мол. % (точка росы -90°C). Применение оксидов высокой чистоты и методика синтеза позволяют получать цинк-теллуритные стёкла с суммарным содержанием 3d-переходных металлов менее 0,1-2 ppm вес. и с уровнем поглощения гидроксильными группами до $0,001\text{-}0,002\text{ см}^{-1}$ [1, 2, 3].

Исследовали температуры стеклования, устойчивость к кристаллизации, спектры пропускания, спектральные зависимости показателя преломления. Установлено, что пропускание образцов стёкол в виде пластинок толщиной 2 мм более 40 % в области 0,4 - 6 мкм. В спектрах пропускания присутствуют полосы поглощения растворённой платины ($\sim 450\text{ нм}$), гидроксильных групп (2,3; 3,3 и 4,5 мкм) с шириной, зависящей от концентрации ОН-групп и состава стёкол. Среди систем $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ не удалось выявить устойчивые к кристаллизации составы, причём при концентрации оксида висмута более нескольких процентов при остывании расплава образовывалась керамика. Наибольшей устойчивостью к кристаллизации обладает ряд стёкол системы $\text{TeO}_2\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии в исследуемых образцах отсутствовали тепловые эффекты кристаллизации и плавления кристаллов при скоростях нагрева 10, 5, 2,5 К/мин. Температура стеклования, а следовательно и вязкость стёкол, практически не зависели от состава, в то же время изменение показателя преломления по данным рефрактометрии достаточно для создания пар сердцевина-оболочка волоконных световодов со ступенчатым профилем показателя преломления.

Литература.

1. A.N. Moiseev, V.V. Dorofeev, A.V. Chilyasov et. al, Production and properties of high purity $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ glasses // Optical Materials 33 (2011) 1858–1861
2. M. F. Churbanov, A. N. Moiseev et. al, Production and properties of high purity glasses of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ systems, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, December 2008, 49 (6), p. 297-300
3. M.F. Churbanov, A.N. Moiseev, A.V. Chilyasov et. al, Production of high-purity $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ and $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ glasses with the reduced content of OH-groups, J. Optoelectr. Advanced Mater. 2007, v. 9, No 10, p. 3229-3234

ТЕЛЛУРИТНЫЕ СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ Dy, Pr, Eu, Tb, Er

*В.В. Дорофеев¹, А.Н. Моисеев¹, С.Е. Моторин¹, А.В. Чилиясов¹,
В.В. Колташев², А.Г. Охримчук², В.Г. Плотниченко²*

1 – Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
г. Н. Новгород, ул. Тропинина 49 (dorofeev@ihps.nnov.ru)

2 – Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, ул. Вавилова 38

Стекла на основе диоксида теллура активно исследуются в настоящее время в связи с потенциальной возможностью использования в качестве активных сред волоконно-оптических усилителей и лазеров, в первую очередь для спектрального диапазона далее 2 мкм, где силикатные стекла непрозрачны. Редкоземельные элементы могут быть добавлены в стекло как для использования их собственных излучательных переходов в ближнем и среднем ИК-диапазонах, так и для улучшения люминесценции эрбия в полосах с максимумами на 1,55 и 2,75 мкм [1].

Для получения цинк- и вольфрамат-теллуритных стёкол, легированных Dy, Pr, Eu, Tb, Er использовали исходные оксиды особой чистоты, в том числе полученные по оригинальным методикам [2]. Суммарное содержание 3d-переходных металлов в стеклообразующей шихте составляло менее 2 ppm вес [3]. Стекла получали в платиновых тиглях внутри кварцевого реактора в атмосфере очищенного кислорода. После нескольких часов плавки при 800 °С расплав выливали в пробирки из кварцевого стекла и образцы отжигали при температуре стеклования.

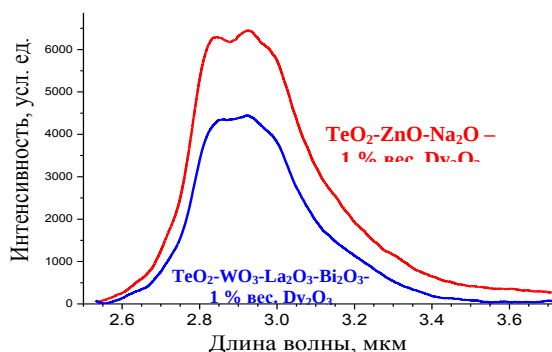


Рис. 1 Спектральная зависимость интенсивности люминесценции в полосе 2,9 мкм для теллуритных стёкол с 1 % вес. Dy_2O_3

Добавление оксидов РЗЭ в концентрации до 1 % мол. не приводит к изменению температур стеклования стекла матрицы и не ухудшает устойчивости к кристаллизации. Лучшие образцы стёкол характеризуются уровнем поглощения гидроксильных групп 0,001 cm^{-1} на $\lambda \sim 3$ мкм.

При возбуждении на 1318 нм в образцах цинк- и вольфрамат-теллуритных стёкол, легированных Dy^{3+} , обнаружена полоса люминесценции с максимумом на 2,9 мкм, времена затухания люминесценции 13,7 и 8,4 мкс, соответственно (рис. 1).

При возбуждении на 975 нм в стёклах, легированных Er^{3+} наблюдаются две полосы люминесценции с максимумами на 1,55 и 2,75 мкм, времена затухания люминесценции для образцов с низким содержанием гидроксильных групп составили 8,6 и 0,112 мс, соответственно. Исследования спектров пропускания стёкол, легированных Pr, Eu, Tb показали, что совместное с оксидом эрбия легирование ионами Pr^{3+} может быть перспективным для улучшения люминесценции Er^{3+} на 2,75 мкм, ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} - на 1,55 мкм.

Литература

1. A. F. Kosolapov, V. Dorofeev, A. Moiseev et al., Er-doped Tungstate-Tellurite Glasses and Fibers, in Advanced Photonics, Optical Society of America, 2014, paper JM5A.10
2. А.Н.Моисеев, А.В.Чилиясов, В.В.Дорофеев и др., Способ получения диоксида теллура Пат. РФ № 2301197, приоритет от 11.07.2006 г., опубликовано 20.06.2007 г., Бюл. № 17
3. V.V. Dorofeev, A.N. Moiseev, M.F. Churbanov et al., Production and properties of high purity $TeO_2-WO_3-(La_2O_3, Bi_2O_3)$ and $TeO_2-ZnO-Na_2O-Bi_2O_3$ glasses, J. Non-Cryst. Sol. 357 (2011) 2366–2370

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$

С.Г.Бодрова, О.А.Замятин, А.А.Сибиркин, И.Г.Федотова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, г.Нижний Новгород, проспект Гагарина 23
svetabodrova@yandex.ru

Теллуритные стекла в настоящее время являются перспективным материалом для создания на их основе волоконных световодов, лазеров, усилителей благодаря высоким значениям показателя преломления, относительно широкому окну прозрачности, достаточной химической стойкости таких стекол. Система, образованная оксидами теллура и молибдена, характеризуется широкой областью стеклообразования. Третьим компонентом стекла, способным модифицировать его свойства, является триоксид висмута.

Целью этой работы было нахождение границ области стеклообразования в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ и установление природы кристаллических фаз, появляющихся при нагревания шихты до ее плавления и при кристаллизации стекла.

Исходные образцы шихты приготавливались из заданных количеств бинарных оксидов TeO_2 , MoO_3 , Bi_2O_3 квалификации не ниже х.ч., смешивались, нагревались в фарфоровых тиглях до заданной температуры и выдерживались при ней определенное время. Для установления границ области стеклообразования смеси полностью расплавляли и выливали расплав в стальную форму. Методом рентгенофазового анализа устанавливали природу кристаллических фаз в образцах или подтверждали их аморфный характер.

Исследование стеклообразующей способности в трехкомпонентной системе выполнено по семи разрезам диаграммы состояния с заданным атомным соотношением теллура (IV) и молибдена (VI) и изменяющейся долей висмута (III). Найдено, что в теллуритно-молибдатная система может содержать до 50 % (мол.) $\text{BiO}_{1.5}$, находясь в стеклообразном состоянии при условии, что TeO_2 и MoO_3 в ней представлены в равных мольных количествах.

Прослежена эволюция твердых фаз, имеющая место при нагревании смесей заданного состава. Установлено, что в исследованной системе имеют место твердофазные реакции между бинарными оксидами, в результате которых образуются кристаллические фазы сложных оксидов теллура, молибдена и висмута. Эти фазы присутствуют в системе до их плавления с образованием стеклообразующего расплава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области в рамках научного проекта №15-43-02132 «р_поволжье_а».

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРИТНО-МОЛИБДАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов, В.Г.Плотниченко, А.А.Сибиркин, И.Г.Федотова

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования

«Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского» (ННГУ),
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-20, просп. Гагарина, д. 23

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых РАН (ИХВВ РАН),
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Научный центр
волоконной оптики Российской академии наук, 119333, г. Москва, ул. Вавилова, 38
xef7@mail.ru

Теллуритные стекла являются оптическими материалами с высоким показателем преломления, низкой энергией фононов, высокой способностью растворять оксиды редкоземельных элементов. Эти свойства делают такие стекла перспективным материалом для создания источников широкополосного излучения, оптических усилителей и перестраиваемых лазеров, работающих в видимой и ближней ИК областях спектра. Однако широкому применению таких стекол препятствует высокий уровень оптических потерь. Одной из основных причин, вызывающих потери в данном спектральном диапазоне, является поглощение атомами *d*-элементов.

Целью этой работы было исследование влияния примесных атомов никеля, кобальта, железа, меди, хрома и ванадия на оптическое пропускание бинарного теллуритно-молибдатного стекла в видимой и ближней ИК областях спектра.

Получение стекол выполнено из шихты, содержащей ортотеллуровую кислоту, тетрагидрат гептамолибдата аммония и кристаллогидрат нитрата соответствующего *d*-элемента. Из полученных образцов стекол были изготовлены полированные плоскопараллельные диски различной толщины. Спектры пропускания зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Для подтверждения состояния окисления примесного атома в матрице стекла использовался метод электронного парамагнитного резонанса.

Спектры пропускания стекол, содержащих атомы рассматриваемых примесных атомов, содержат интенсивные полосы поглощения в видимой и ближней ИК областях спектра. Атомы никеля характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения при 810 и 1320 нм. В спектрах кобальтсодержащих стекол присутствует одна широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1380 нм. Медьсодержащие стекла в изученном диапазоне длин волн обнаруживают в спектре поглощения один максимум при 830 нм, обусловленный атомами меди в степени окисления +2. Хромсодержащие стекла обладают одной относительно узкой полосой на 660 нм, а ванадийсодержащие стекла отличаются полосой при 830 нм, характерной для состояния окисления +4. Для атомов железа характерно наличие двух полос с максимумами при 600 и 860 нм.

Для исследованных примесных атомов установлена зависимость удельного коэффициента поглощения от длины волны излучения и сформулированы требования к чистоте исходных веществ, обеспечивающей получение стекол с заданным уровнем оптических потерь, вызываемых примесями *d*-элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31169 мол_а.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОПТИКИ

А.С. Корсаков, Д.Д. Салимгареев, Д.С. Врублевский, Л.В. Жукова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Мира 19, l.v.zhukova@urfu.ru

Необходимость разработки новых кристаллов, нано- и микрокристаллических ИК-световодов на их основе для спектрального диапазона от 2,0 до 40,0 мкм продиктована рядом перспективных применений в новых областях исследований, таких как: лазерная медицина, фотоника, наноэлектроника, акустоэлектроника, ИК-волоконная и сцинтилляционная оптика, космическое исследование (поиск планет, подобных Земле), низкотемпературная ИК-пирометрия, лазерная медицина и экологический, в том числе радиационный, мониторинг.

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа изучены и построены фазовые диаграммы систем $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$ с составом от 0 до 100 мас. % TlI и $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ по отношению к AgBr с шагом в 10 % (рис. 1, 2). Мы определили, что обе диаграммы обладают широкой областью гомогенности, в пределах которой можно выращивать кристаллы твердых растворов замещения кубической сингонии вплоть до 25 мас. % (14 мол. %) TlI в AgBr и 50 мас. % (38 мол. %) $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ в AgBr . Опираясь на данные диаграммы и применив нестандартные технологические приемы, а также специальное оборудование при изготовлении шихты и выращивании монокристаллов, получаем фотостойкие с широким диапазоном прозрачности кристаллы, из которых методом экструзии изготавливаем ИК-световоды нано- и микрокристаллической структуры для спектрального диапазона от 2,0 до 40,0–45,0 мкм.

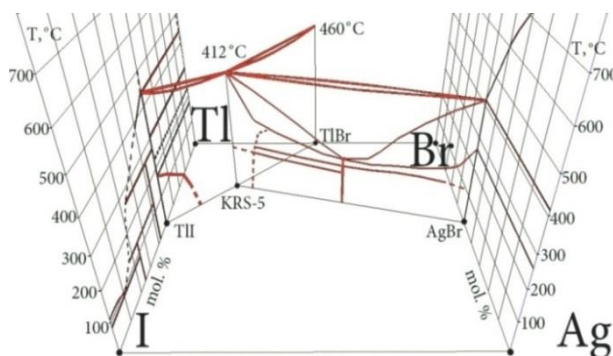


Рис.1. Диаграмма фазового состояния системы $\text{AgBr} - (\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54})$

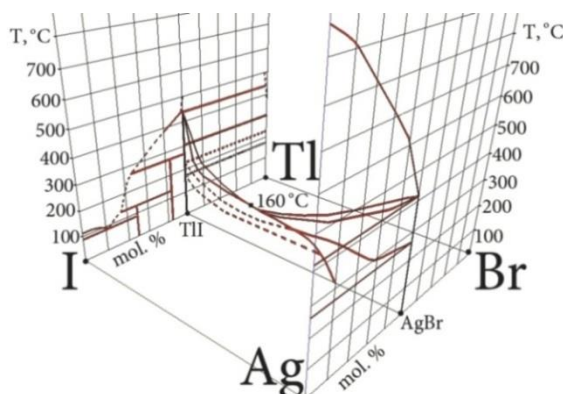


Рис.1. Диаграмма фазового состояния системы $\text{AgBr} - \text{TlI}$

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК GeO_x МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ ДИЭЛЕКТРИКА В МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУРАХ

О.Н. Горшков, С.В. Тихов, М.Н. Коряжская, И.Н. Антонов, А.П. Касаткин

Нижегородский исследовательский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Проспект Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603095,
mahavenok@mail.ru.

Тонкие аморфные плёнки GeO_2 являются перспективным оптическим материалом [1]. В меньшей степени изучены электронные свойства этих плёнок. Авторами работы [2] эти плёнки с ковалентным типом связи, в которых протекание электронного тока реализуется по кислорододефицитным центрам, были использованы для исследования биполярного резистивного переключения (РП) в структурах металл – диэлектрик – металл (МДМ) на основе диэлектрика, состоящего из слоя GeO_2 и слоя стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония. Одним из направлений изучения РП в МДМ-структурах является анализ свойств структур, в которых РП происходит без проведения формовки [3]. В настоящей работе показано, что РП без проведения формовки происходит в структурах $\text{Au/Zr/GeO}_x/\text{TiN}$ и обусловлено наличием концентраторов электрического поля в виде микроскопических особенностей на поверхности подложки. Структуры были сформированы методом магнетронного осаждения на установке MagSputt-3G2 (Torr International) на подложках $\text{TiN/Ti/SiO}_2/\text{Si}$. Состав аморфных плёнок GeO_x толщиной 40 нм был близким к стехиометрическому составу. Характеристики структур измерялись на анализаторе параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A. В высокоомном состоянии наблюдается смешанный механизм протекания электронного тока путём эмиссии Шоттки и эффекта Пула-Френкеля. Определены значения высоты барьеров Шоттки и параметры электронных ловушек. В докладе приводятся результаты изучения диэлектрических свойств структур на основе анализа зависимостей малосигнальной дифференциальной ёмкости и проводимости структур от приложенного к ним напряжения, полученных в последовательной и параллельной эквивалентных схемах замещения конденсатора в широком интервале частот и температур.

Работа поддержана Министерством образования и науки России в рамках государственного задания №2014/134 (код проекта 2591). При выполнении работы использовано оборудование Центра коллективного пользования – НОЦ ФТНС ННГУ.

Литература

1. И.Н. Антонов и др. // ПЖТФ. – 2012. – Т. 38, вып. 5. – С. 71-77.
2. О.Н. Горшков и др. // ПЖТФ. – 2014. – Т. 40, вып. 3. – С. 12-19.
3. X. Cao et al. // JAP. – 2009. – Т. 106. – P. 73723-73728.

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МАССИВОВ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ В ДИЭЛЕКТРИКЕ, СФОРМИРОВАННЫХ ОТЖИГОМ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$ СИСТЕМ

Д.А. Грачев, А.В. Ершов, А.В. Нежданов, Ю.А. Дудин, А.В. Пирогов, Д.А. Павлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/3, grachov@phys.unn.ru

В последнее время в литературе бурно обсуждаются свойства нанокристаллов германия, перспективных в качестве источников излучения при комнатной температуре, ячеек долговременного хранения заряда. Для получения нанокристаллов часто используется подход, заключающийся в формировании многослойной нанопериодической структуры (МНС) и последующем ее отжиге, что позволяет контролировать плотность, размеры и порядок нанокристаллов. Интерес представляет изучение структурных и оптических свойств ансамблей наночастиц германия в матрице оксида алюминия, полученных высокотемпературным отжигом.

Многослойные нанопериодические (5–10 нм) структуры $\text{Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащие 10–30 периодов, были получены методом вакуумного испарения из отдельных источников, как это подробнее представлено в [1]. В процессе испарения температура подложки поддерживалась равной 200 °С. Структуры были разделены на чипы, часть из которых была облучена ионами кислорода (20 кэВ, дозы $(1.0, 6.3 \text{ и } 10) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Затем каждый чип был отожжен при своей температуре в диапазоне 500–1000 °С с шагом 100 °С в атмосфере азота.

Фазовые переходы внутри структуры были изучены методами комбинационного рассеяния света (КРС) (NTEGRA Spectra) и Фурье ИК-спектроскопии пропускания (Varian 4100 Excalibur). Прямые исследования строения были выполнены по данным снимков просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ) (JEOL JEM-2100F). Спектры фотolumинесценции (ФЛ) измерялись в диапазоне 550–1100 нм при комнатной температуре с помощью установки Stamford Research Systems SP-150 при возбуждении Nd:YAG (532 нм) лазером. Измерения проводились в одинаковых условиях оптической схемы при комнатной температуре.

Оптимальный диапазон температур формирования наночастиц германия составил 600–800 °С, что следовало из анализа данных КРС. Так, на спектрах при данных температурах наблюдается пик при 300 см^{-1} . При меньших температурах отжига германий остается аморфным, а при превышении указанного диапазона предположительно наблюдается интенсивная диффузия германия в матрице [2].

На спектрах фотolumинесценции для структур, подвергнутых ионной имплантации кислородом и постимплантационному отжигу при 700–800 °С, наблюдается полоса ФЛ при 1.2 эВ, связываемая с нанокристаллами германия [3]. На спектрах изучаемых структур наблюдается пик при 1.8 эВ, объясняемый свечением излучательных кислородно-дефицитных центров оксида германия.

В докладе обсуждаются особенности и общие закономерности оптических и структурных свойств, а также технологические аспекты направленной модификации отжигом и ионной имплантацией германиевых наноструктур, полученных путем термообработки многослойных нанопериодических структур.

Литература

1. Д.А. Грачев и др. // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского (2014) **1(2)**, 59-63.
2. А.-М. Lepadatu et al. // J Nanopart. Res. (2013) **15**, 1981.
3. T. Kanno et al. // J. Mater. Chem. C (2014) **2**, 5644.

PHOTOINDUCED CHANGES OF REFRACTIVE INDEX OF Ge-S_x GLASSES UNDER EXPOSITION OF FEMTOSECOND LASER RADIATION

J. P. Bérubé, I. Skripachev, S. H. Messaddeq, M. Bernier, Y. Messaddeq, and R. Vallée
Centre d'Optique, Photonique et Laser (COPL), Université Laval, 2375 rue de la Terrasse,
Québec (Québec) G1V0A6, Canada
jean-philippe.berube.2@ulaval.ca

The photosensitivity of GeS_x binary glasses in response to irradiation to femtosecond pulses at 800 nm is investigated. Samples with three different molecular compositions were irradiated under different exposure conditions. The material response to laser exposure was characterized by both refractometry and micro-Raman spectroscopy. It is shown that the relative content of sulfur in the glass matrix influences the photo-induced refractive index modification. At low sulfur content, both positive and negative index changes can be obtained while at high sulfur content, only a positive index change can be reached. These changes were correlated with variations in the Raman response of exposed glass which were interpreted in terms of structural modifications of the glass network.

Under optimized exposure conditions, waveguides with positive index changes of up to 7.8×10^{-3} and a controllable diameter from 14 to 25 μm can be obtained. Direct inscription of low insertion losses ($\text{IL} = 3.1 - 3.9 \text{ dB}$) waveguides is demonstrated in a sample characterized by a S/Ge ratio of 4.

Careful adjustment of the exposure conditions enabled the direct inscription of an optimized waveguide designed for potential single-mode operation in the mid-infrared with low propagation losses (evaluated at $\leq 1.1 \text{ dB/cm}$ at 633 nm). Thus, we present the first glassy material in which large waveguides with strong index contrast could be directly inscribed using a single passage of the femtosecond laser beam. This allowed for the fast processing of low-loss 3D waveguides operating in the IR, giving Ge-S glass a significant edge over other potential hosts investigated to date.

Irradiation of glasses with a different Ge/S ratio results in dissimilar refractive index changes (Δn) under the same exposure conditions. We showed that the Δn is always positive in GeS₄ while it can be negative or positive in GeS₃ and GeS_{2.2} and that the dominant trend is an increase of the photosensitivity of the Ge-S glass with the sulfur content. The GeS₄ composition is highly photosensitive and sensitive to thermal effects, allowing for the direct inscription of waveguides with controllable Δn and size. Except for tracks inscribed at a translation speed of 0.05 mm/s, irradiation of GeS₃ generally results in a weak Δn making it a less appealing composition. The GeS_{2.2} composition is less photosensitive than GeS₄ but is nevertheless a versatile material in which both waveguides and anti-waveguides with strong Δn and a controllable diameter can be formed. Changes in the Raman spectra suggest that femtosecond pulse irradiation had an effect on the network structure of Ge-S glasses, inducing apparent modifications in the molecular arrangement. It is clear from Raman measurements that the increase in the refractive index is associated with an increase in the population of edge-sharing tetrahedra in both GeS_{2.2} and GeS₄, whereas the index decrease observed primarily in GeS_{2.2} is believed to be caused by the presence of S defects in the glass network. Furthermore, it is shown that the shape and magnitude of the index profile strongly varies with irradiation conditions. Careful optimization of writing parameters allowed for the inscription of low-loss waveguides in the GeS₄ sample under high net fluence. These results demonstrate the feasibility of the integration of Ge-S glasses in 3D photonic circuits operating in the mid-IR. More specifically, GeS glass is a prime material candidate for spectral imaging in the 2-9 μm window.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГАЛОГЕНИДОВ ТАЛЛИЯ

*Пимкин Н.А., Лисицкий И.С., Голованов В.Ф.,
Полякова Г.В., Кузнецов М.С., Зараменских К.С.*

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
г. Москва, Б. Толмачевский пер., дом 5, стр. 1, gradan@mail.ru

Монокристаллы твердых растворов галогенидов таллия являются уникальным оптическим материалом, сочетающим высокое и равномерное спектральное пропускание в широком диапазоне длин волн от видимой до далекой инфракрасной области спектра, удовлетворительные механические характеристики и влагостойкость, акустооптическую добротность, достаточно высокий уровень лучевой прочности и низкое поглощение лазерного излучения в ИК области. Это позволяет использовать данные кристаллы в приборостроении, ИК технике, лазерной оптике, акустооптике, волоконной оптике [1-2]; а также рассматривать в качестве перспективных материалов для создания активных лазерных сред и детекторов ионизирующих излучений [3-4].

В настоящей работе исследован процесс пирометаллургического синтеза галогенидов таллия TlBr и TlI [5] с целью минимизации попадания примесей в материал из реактивов и недопущения разложения галогенидов при синтезе.

Определены требования к чистоте исходных материалов и оптимизированы условия проведения процесса (температура, длительность контакта реагентов, пр.). Установлена возможность использования технического металлического таллия (содержание основного компонента 99,99 % масс) в качестве исходного сырья. Однако для получения солей повышенной чистоты процесс синтеза необходимо проводить с оставлением части металла непрореагировавшей с целью концентрирования в нем более электроположительных примесей. При проведении синтеза температура расплава металла должна поддерживаться выше температуры плавления соли не более чем на 10-20 °С. Нежелателен длительный контакт расплавов соли и металла. Недопустимо перемешивание расплава инертным газом марки ниже ОСЧ без галогенирующего агента.

После оптимизации процесса синтеза выход продукта составил 95-96,5 %, а качество полученного материала позволяет использовать его для дальнейшей работы при получении оптических кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта «Разработка технологии получения новых оптических материалов для приборов и устройств лазерной и/или радиационной техники» (гос. контракт № 14.576.21.0054).

Литература

1. Акустические кристаллы / под ред. М.П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. С. 118-123.
2. Rivoallan L., Favre F. Propriétés optiques, élastiques et elasto-optiques du KRS6 // Optics communications, 1974. V. 11 (3). P. 296-298.
3. Plotnichenko V.G., Sokolov V.O., Philippovskiy D.V., Lisitsky I.S., Kouznetsov M.S., Zaramenskikh K.S., Dianov E.M. Near infrared luminescence in TlCl:Bi crystal // Optics letters. 2013. Vol. 38, № 3. P. 362-364.
4. Onodera T., Hitomi K., Shoji T., Hiratate Y., Kitaguchi H. Spectroscopic performance of pixellated thallium bromide detectors // Trans. Nucl. Sci. 2005. V. 52. (5). P. 1999-2002.
5. Лисицкий И.С., Голованов В.Ф. Монокристаллы галогенидов таллия. Свойства, применение, получение и методы глубокой очистки // Цветные металлы. 2000. №9. С. 138-143.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМ Ga(In)-Ge-As-Se и Ga-Ge-Sb-Se, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Pr (3+).

Э.В. Караксина, В.С. Ширяев, А.П. Вельмузов, Т.В. Котерева

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Нижний Новгород,
karaksina@ihps.nnov.ru

Для создания источников излучения среднего ИК диапазона, в том числе волоконно-оптических, перспективными являются халькогенидные стекла, легированные ионами редко-земельных элементов [1-4]. Использование многокомпонентных халькогенидных стекол с добавлением йода, галлия или индия повышает растворимость редких земель в матрице стекла и излучательные характеристики материалов. Однако, с переходом к многокомпонентным составам, содержащих труднолетучие компоненты (Ga, In), серьезной проблемой является достижение высокой чистоты стекол. В настоящей работе предложена методика получения стекол систем Ga(In)-Ge-As-Se и Ga-Ge-Sb-Se, легированных ионами Pr(3+), позволяющая снизить содержание в стеклах лимитируемых примесей. Методика состоит в использовании химико-дистилляционных методов очистки исходных и промежуточных компонентов стекла и транспортной реакции для введения и очистки Ga или In.

Получены образцы базовых стекол состава $\text{Ga}_{3.7}\text{Ge}_{16.2}\text{As}_{18.4}\text{Se}_{61.7}$, $\text{Ga}_4\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{5.6}\text{Se}_{64.4}$ и $\text{In}_3\text{Ge}_{16}\text{As}_{17}\text{Se}_{64}$ диаметром 10 мм и длиной 100-150 мм, исследованы их свойства. Стекла характеризуются высоким пропусканием в области длин волн 1,5-12 мкм, высокой однородностью, низким содержанием лимитируемых примесей и низкой склонностью к кристаллизации. Температура стеклования составляет 230 °C и 330 °C для стекол $\text{Ga}_{3.7}\text{Ge}_{16.2}\text{As}_{18.4}\text{Se}_{61.7}$ и $\text{Ga}_4\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{5.6}\text{Se}_{64.4}$, соответственно. Содержание примесей в образцах: водород – 0.15 ppm, кислород - < 1 ppm, переходные металлы - < 0.1 ppm. Концентрация лимитируемых примесей (кислород и водород) ниже уровня достигнутых в мире соответствующих значений для образцов стекол аналогичного макросостава.

Полученные высокочистые стекла были легированы ионами Pr(3+) в концентрациях: 1300-3000 ppm. Изучено влияние температурно-временных режимов плавления стекла на получение однородных по составу образцов. Измерение спектров люминесценции легированных стекол при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1,55 и 2 мкм показало интенсивную люминесценцию в области 3 – 5,5 мкм с максимумом на длине волны 4,7 мкм. Интенсивность фотолюминесценции зависит от мощности накачки, макросостава и примесной чистоты стекол. Максимальное время жизни возбужденного состояния составило 7 мс.

Разработанный метод получения активированных халькогенидных стекол с низким содержанием лимитируемых примесей и высоким уровнем люминесценции будет способствовать дальнейшему развитию задачи создания материалов для волоконных лазеров среднего ИК-диапазона.

Литература

1. L. Sojka, A. Seddon etc.// Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1076.
2. Z. Thang, D. Furniss etc.// ISONG 2014 (Korea), C1-4, p.37.
3. Z. Thang, A. Seddon etc. //J. Am. Ceram Soc., 2014, v.97(2), p. 432.
4. F. Charpentier, F. Staeski etc.// Mater. Let., 2013, v. 101, p.21.

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ КЛАССА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

И.Г. Федотова, А.А. Сибиркин, О.А. Замятин

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

irina.goreva89@yandex.ru

Целью работы являлось исследование возможности использования соединений класса сложных оксидов как исходных компонентов шихты для синтеза лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Сложные оксиды Te_2MoO_7 , $\text{La}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, La_2TeO_6 , $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ получены прокаливанием осадков, образовавшихся действием аммиака на водные растворы смесей ортотеллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония или гексагидрата нитрата лантана, смешанных в заданном молярном соотношении. Состав и фазовая чистота сложных оксидов подтверждались методом рентгенофазового анализа.

Для получения стеклообразующего расплава смесь точных навесок сложных оксидов, обеспечивающих заданный состав стекла, растирали в фарфоровой ступке и подвергали гомогенизирующему плавлению в фарфоровом тигле при температуре 800 – 850 °С в муфельной печи в течение 15 минут. Отжиг образцов проводили в металлической форме при температуре 320 – 380 °С в режиме выключенной печи.

Исследованы оптические свойства теллуритно-молибдатных стекол, содержащих от 7 до 25 % мол. $\text{LaO}_{1.5}$. Из спектров пропускания стекол, зарегистрированных на спектрофотометре Shimadzu UV-3600, найдены коротковолновые границы пропускания, которые находятся в интервале 500 – 800 нм. Коротковолновая граница пропускания смещается в сторону больших длин волн с увеличением содержания триоксида молибдена в стекле.

Методом эллипсометрии измерены значения показателя преломления образцов лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол в интервале длин волн от 500 нм до 2100 нм. Все изученные образцы характеризуются монотонным уменьшением показателя преломления с увеличением длины волны излучения. Значения показателя преломления для стекол равного состава, полученных из различных наборов сложных оксидов, практически не зависят от природы исходных компонентов шихты. По мере увеличения содержания оксида лантана в стекле при постоянном соотношении количеств оксидов теллура и молибдена показатель преломления снижается.

Охарактеризованы термические свойства полученных образцов стекол. Методом дифференциального термического анализа установлено, что температура стеклования возрастает в среднем на 4 – 5 °С с увеличением содержания $\text{LaO}_{1.5}$ в стекле на один мольный процент. Для стекла состава $(\text{TeO}_2)_{0.62}(\text{MoO}_3)_{0.31}(\text{LaO}_{1.5})_{0.07}$ на кривой ДТА отсутствуют пики кристаллизации.

Сравнение оптических свойств лантансодержащих теллуритно-молибдатных стекол, полученных из соединений класса сложных оксидов, со свойствами стекол того же состава, полученных из бинарных оксидов, показывает перспективность использования сложных оксидов как исходных компонентов шихты.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом в рамках соглашения № 02.В.49.21.0003 между Министерством образования и науки Российской Федерации и ННГУ от 27 августа 2013 года.

СОВМЕШНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ТЕЛЛУРА (IV), ВОЛЬФРАМА (VI) И ЛАНТАНА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

С.А. Гаерин¹, А.А. Сибиркин¹, А.И. Сучков²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижный Новгород, пр. Гагарина, 23

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН,
Нижный Новгород, ул. Тропинина, 49

Теллурично-вольфраматые стекла являются перспективным материалом для нелинейной и волоконной оптики. Эффективным способом снижения поступления примесей из материала фарфорового тигля в ходе гомогенизирующего плавления шихты является снижение температуры и продолжительности этого этапа получения стекла. Эту задачу удастся решить использованием шихты, осажденной из водного раствора, содержащего ионы элементов, оксиды которых представлены в стекле.

Целью этой работы является изучение закономерностей совместного осаждения гидроксидов теллура (IV), вольфрама (VI) и лантана (III) из водного раствора. Полученные осадки испытаны в качестве шихты для синтеза лантаносодержащих теллурично-вольфраматых стекол.

Точные навески оксида лантана растворяли в заданном объеме 1 М раствора диоксида теллура в 9 М HCl и смешивали с растворами вольфрамовой кислоты, полученными пропусканием растворов вольфрамата натрия через катионообменную колонку. К полученным смесям добавляли раствор аммиака до достижения заданного значения pH. Выпавшие осадки промывали и высушивали при комнатной температуре. Элементный состав осажденной шихты устанавливался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Осадки, полученные из исходных растворов в сильноокислой среде без добавления аммиака, обогащаются вольфрамом, так что теллур и лантан проявляют тенденцию оставаться в растворе. В осадках, полученных в интервале pH от 2 до 4, характеризуются повышенным содержанием теллура (IV) и вольфрама (VI). Снижение содержания лантана в осадке в этом интервале pH вызвано выраженным основным характером соединений лантана.

Исследуемая система в интервале pH от 4 до 7 характеризуется скачком кислотно-основного титрования, связанным с осаждением соединений лантана. По достижении pH = 7 осаждение соединений лантана завершается, и создаются условия для растворения осажденных соединений теллура и вольфрама. Пропорциональное осаждение компонентов раствора имеет место в интервале pH от 4 до 7, если относительное содержание лантана не превышает 20 % (мол.). Переход высушенных осадков в стеклообразующий расплав происходит при температуре 750 – 800 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14–03–00752).

10. Технология высокочистых веществ, материалов и функциональных изделий из них

ПОЛУЧЕНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ТОВАРНОЙ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.Г. Демахин¹, С.В. Акчурин², В.А. Федоров³, В.И. Холстов⁴

¹ФБУ "Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии, г. Саратов, ул. Московская 66

²ООО НИТЦ "Экохим", г. Саратов, ул. Чернышевского 153

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

⁴Департамент реализации конвенционных обязательств Минпромторга России,
1090774, г. Москва, Китайгородский пр-д, д. 7

Разработаны физико-химические основы процесса разделения «арсенита натрия гидролизного» на базовые компоненты – хлорид натрия и соединения мышьяка. Найдены условия проведения процесса, позволяющего осуществлять быстрое и полное осаждение оксида мышьяка из растворов арсенита натрия. На этой основе создана технология переработки реакционных масс люизита в оксид мышьяка марки «технический». Разработанный технологический процесс основан на операциях переработки реакционных масс люизита, протекающих в растворах при мягких условиях.

Принцип замкнутого цикла по токсичным реагентам позволяет повторно использовать промывные мышьяксодержащие воды, остаточные фильтраты и прочие токсичные растворы для приготовления растворителя с целью растворения новых порций АНГ, предельно минимизируя количество жидких стоков. Технология обладает большой степенью универсальности. Может быть применена практически к любым партиям реакционных масс люизита, независимо от их состава.

Проведен сравнительный анализ указанного оксида мышьяка с аналогичным продуктом, получаемым из пылей и возгонов металлургических производств. Выявлено наличие меньшего количества лимитирующих примесей в первом источнике сырья.

Разработаны методы очистки оксида мышьяка (сублимационные, вакуум-термические, сорбционные, жидкофазные), которые позволяют получать продукты различной степени чистоты. Выявлены границы и возможности степени очистки сырья каждым из методов и их комбинацией.

Разработано аппаратное оформление каждого метода очистки, позволяющее осуществлять промышленное производство оксида мышьяка для различных отраслей народного хозяйства, сконструированы и изготовлены малые серии установок.

Проведены проектные работы, и на обжиговом заводе в г. Пласт (Челябинская область) создан опытный участок по выпуску продукта, содержащего от 99,9 до 99,995 масс. % оксида мышьяка. Продукт передан предприятиям для испытаний при получении специальных стекол и ситаллов. Разработан способ и аппаратное оформление для минимизации содержания неметаллов в оксиде мышьяка. Указанное обстоятельство, наряду с возможностью получения оксида мышьяка марки $\geq 7N$, позволяет использовать высокочистый продукт для получения элементного мышьяка путем прямого восстановления традиционными восстановителями (C, CO, H₂). Это открывает путь получения продуктов для эпитаксии (AsCl₃, AsH₃), а также полупроводниковых материалов группы A^{III}B^V по более низкой себестоимости в сравнении с процессами получения этих продуктов на основе трихлоридной технологии.

СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ФОЛЫГ ИЗ СПЛАВА PdRu И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МЕМБРАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

С.В. Горбунов¹, Н.Р. Рошан¹, Е.М. Чистов¹, А.А. Максименко²

1 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН),
Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 49, Merciles@mail.ru.

2 Воронежский Государственный Университет (ВГУ),
Российская Федерация, Воронеж, 394006, Университетская площадь

Развитие технологии получения чистого Si требует разработки эффективных способов отделения водорода от побочных продуктов кремниевого производства (тетрахлорид кремния, полихлорсиланы, хлористый водород, предельные углеводороды). Наиболее перспективны мембранные способы с использованием разделительных мембран из сплавов палладия. Возможность использования мембран из сплава Pd – 6 мас. % Ru для разделения смесей хлорсиланов с водородом показано в работе [1].

В данной работе нами детально изучен комплекс свойств мембран толщиной 30 и 10 мкм из сплава Pd - 6 мас. % Ru, а именно механические свойства и удельная водородопроницаемость до и после работы мембраны в хлор- и кремний содержащих газовых смесях, с целью создания высокопроизводительных мембранных элементов с малым расходом палладия. Фольги толщиной 30 и 10 мкм получены методом прокатки с промежуточными вакуумными отжигами по разработанной нами технологии. Заготовки под прокатку были изготовлены дуговой плавкой в защитной атмосфере. Чистота палладия и легирующих компонентов при выплавке сплавов была не менее 99,95 %.

Фольга 5-7 мкм. получена методом магнетронного распыления мишени Pd – 6 мас.% Ru, в среде Ar (10^{-1} Па) на модернизированной установке УВН-75М. Ускоряющее напряжение составляло 380 ÷ 520 В, ток магнетрона 300 ÷ 700 мА. Скорость конденсации при этих параметрах регулировали в пределах от 0,6 до 2 нм/сек.

На фольгах толщиной 30 и 10 мкм были исследованы структура, прочностные свойства и удельная водородопроницаемость, а на фольгах 30 мкм добавочно была исследована коррозионная стойкость в сбросовых смесях кремниевого производства при различных концентрациях исходных продуктов (тетрахлорид кремния, хлорсилан, метилсилан).

Был определен допустимый уровень рабочих температур и давлений при которых не происходит разложения исходного продукта, что позволяет возвращать отдельные непрореагировавшие реагенты в производственный процесс, тем самым создавая замкнутый ресурсосберегающий и безотходный технологический процесс получения чистого кремния.

Литература

1. Г.С. Бурханов, Н.Л. Кореновский, Н.Е. Ключева, А.В. Гусев, Р.А. Корнев / Извлечение водорода из сбросовой смеси кремниевого производства с использованием металлических мембран из сплавов на основе палладия // Перспективные материалы № 3, 2007, с. 62-67.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ДИФфуЗИЕЙ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ ИЗ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С ТОНКИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЛОЯМИ

Е.М. Чистов¹, Н.Р. Рошан¹, Б.А. Белявский¹, А.А. Максименко², Г.С. Бурханов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН),
Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 49, roshanat@mail.ru.

²Воронежский Государственный Университет (ВГУ), Российская Федерация, Воронеж,
394006, Университетская площадь

В связи с быстрым развитием водородной энергетики и ряда наукоемких технологий резко растет потребность в водороде высокой чистоты (99,999 об.% и более).

Потребность в сверхчистом водороде для разных целей, в частности, для ракетной авиационной техники (жидкий водород), в качестве топлива в топливных элементах при создании экологически чистых энергоустановок, предназначенных для наземного транспорта, подводного и надводного флота, передвижных армейских радиостанций и т.д. может варьироваться от нескольких $\text{нм}^3/\text{ч}$ до $100000 \text{ нм}^3/\text{ч}$.

В работе рассмотрены основные современные методы извлечения водорода из водородосодержащих газовых смесей, их технические и экспериментальные характеристики и сделан сравнительный анализ.

Приведены показатели очистки и извлечения водорода из промышленных газовых смесей, полученных различными методами, характеристики мембранных элементов для извлечения высокочистого водорода разных фирм, параметры и характеристики мембранных элементов разных конструкций, параметры мембранных модулей с мембранами из сплавов палладия разных производителей.

Сравнительный анализ показал, что единственным известным способом получения водорода высокой чистоты (>99,9999) является его извлечение в установках диффузионной очистки с мембранами из сплавов на основе палладия [1].

Нами разработаны, изготовлены и испытаны опытно-промышленные плоские фильтрующие мембранные элементы диаметрами 60, 120, 180 с мембранами толщиной 50-30 мкм. Применение холодной штамповки и вырубки на всех стадиях обеспечило точность их изготовления. Герметизация всех элементов конструкции реализуется только сваркой (диффузионной и аргоно-дуговой). Мембранный узел может легко встраиваться в технологический процесс, как для получения высокочистого водорода, так и для получения экологически чистых химических продуктов. Данная разработка по основным критическим параметрам превосходит другие отечественные и зарубежные аналоги, носит инновационный характер и подготовлена при получении инвестиций к широкому внедрению в промышленность.

К настоящему моменту разработана технология герметизации мембран толщиной до 10 мкм, полученных методами прокатки и конденсации в вакууме. На их основе изготовлены экспериментальные композиционные фильтрующие элементы с тонкими функциональными слоями, что должно обеспечить значительное увеличение производительности мембранных модулей и снижение расхода драгметалла.

Литература

1. G.S. Burkhanov, N.B. Gorina, N.B.Kolchugina, N.R. Roshan, D.I.Slovetsky, E.M.Chistov. Palladium – Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-containing Gas Mixtures. // Platinum Metals Rev. 2011.V/55.№1.P.3-12.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Gd НА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА (Tb, Dy)Co₂

Г.А. Политова, И.С. Терешина, Г.С. Бурханов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Москва, Ленинский пр. 49, gpolitova@gmail.com

Важной задачей современной прикладной физики является поиск и исследование новых функциональных материалов, работающих в области комнатной температуры [1-3]. Целью данной работы является поиск новых составов среди высокомагнотрикционных соединений RCo₂ со структурой фаз Лавеса, которые обладали бы значительным магнитокалорическим эффектом (МКЭ) в интервале рабочих температур (необходимых для технического применения), а также комплексное исследование магнитных, магнитотепловых свойств этих соединений.

Исследуемые образцы синтезированы из высокочистых исходных компонентов в дуговой электропечи. Равномерность состава соединений обеспечивалась трехкратным переплавом и последующим отжигом. Соединения были аттестованы методами металлографического, рентгенофлуоресцентного и термомагнитного анализов. Величина МКЭ для всех соединений получена как прямым (в полях до 1.8 Т), так и косвенным методами (до 10 Т, МЛ, г. Вроцлав, Польша). Установлено, что в данных соединениях при замещении редкоземельных ионов на Gd температура Кюри, при которой наблюдается максимум эффекта, сдвигается в область комнатных температур. В результате исследований получен ряд соединений, в области температур 245-300 К имеющих близкий по величине эффект (1.2 – 1.4 К при изменении магнитного поля 1.8 Тл (рис.1)), представляющих значительный интерес для использования их в качестве хладагентов в гибридных магнитных рефрижераторах.

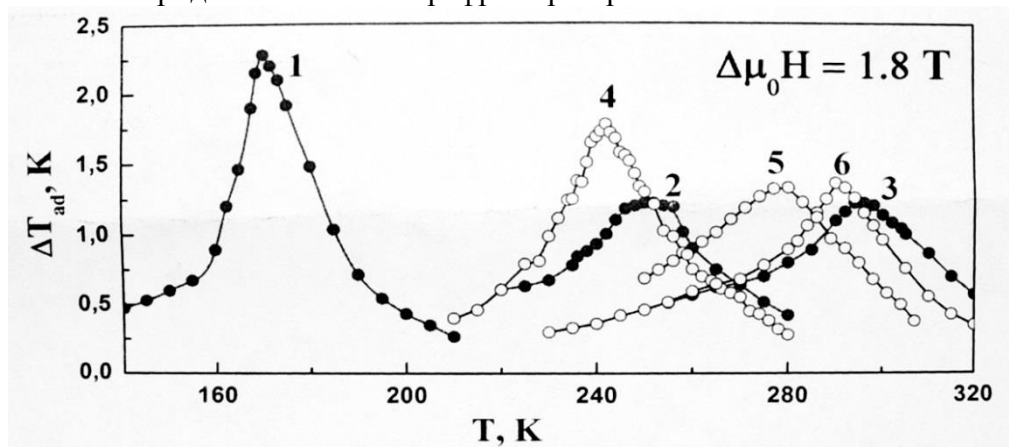


Рис. 1. Температурная зависимость МКЭ соединений (Tb_{0.3}Dy_{0.7})_{1-x} Gd_xCo₂ (1 - x=0, 2 - x=0.3, 3 - x=0.5) и Tb_{1-x}(Dy_{0.5} Gd_{0.5})_xCo₂ (4 - x=0.2, 5 - x=0.8, 6 - x=1).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-31342 мол-а и 13-03-00744-а.

Литература

1. K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.V. Tsokol., Rep.Progr.Phys., **68** (2005) 1479
2. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin., The magnetocaloric effect and its applications Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, (2003) 475 p.
3. I.S. Tereshina, J. Cwik, E.A. Tereshina, G. Politova, G. Burkhanov, V. Chzhan, A.S. Ilyushin, M. Miller, K. Nenkov, L. Schultz. IEEE Trans.Mag, 50. 11, (2014) 2504604.

МЕТОДЫ КИБЕРНЕТИКИ В ТЕХНОЛОГИИ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

А.М. Бессарабов

Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»),
Москва, Краснобогатyrская ул., 42, bessarabov@nc-mtc.ru

Одним из кластеров научной школы академика Виктора Вячеславовича Кафарова является созданное нами направление – кибернетика химико-технологических процессов получения особо чистых веществ [1]. В течение 40 лет это направление развивалось в Институте химических реактивов и особо чистых веществ, а с 2012 г. – в Научном центре «Малотоннажная химия».

Работы проводились по следующим 4-м направлениям: моделирование и оптимизация технологических процессов получения химических реактивов и особо чистых веществ (ОСЧВ); системный анализ в технологии ОСЧВ и синтез оптимальных индивидуальных и гибких многоассортиментных производств; создание автоматизированных систем научных исследований и автоматизированных систем управления технологическими процессами; разработка информационных баз данных, экспертных систем искусственного интеллекта и компьютерных систем принятия решения.

В результате проведенных научных исследований в области кибернетики ОСЧВ:

- разработаны теоретические основы системного анализа в технологии ОСЧВ, позволившие провести декомпозицию сложных химико-технологических систем по аппаратно-технологическим признакам, а также классификации микропримесей, исходных реагентов и целевых продуктов [2].
- с учетом системных обобщений, а также на базе автоматизированных банков данных создана программно-целевая система анализа и выбора структуры химико-технологических производств ОСЧВ;
- создана теория многоуровневого системного анализа, на базе которой проведен синтез широкой номенклатуры гибких многоассортиментных производств ОСЧВ.
- разработаны математические модели индивидуальных и совмещенных процессов глубокой очистки кристаллизационными, ионообменными, адсорбционными, экстракционными, химическими и ректификационными методами с учетом изменения механизма процесса при переходе из области макро- в область микроконцентраций;
- для регулирования и прогнозирования дисперсности получаемых твердофазных ОСЧВ разработаны математические модели процессов выделения при низкотемпературной грануляции, плазмохимическом синтезе, химическом осаждении, высокоинтенсивной сушке в СВЧ поле, роторно-пленочных и распылительных аппаратах [3].

На основе международного информационного CALS-стандарта ISO 10303 созданы автоматизированные системы для разработки технической документации в предметной области «химические реактивы и особо чистые вещества».

Литература

1. Bessarabov A. Development and implementation of methods of cybernetics in technologies of chemical reagents and high purity substances // Chemical Engineering Transactions. 2014. V. 39. P. 1003-1008. DOI:10.3303/CET1439168
2. Бессарабов А.М., Дорохов И.Н., Кафаров В.В. Системный анализ при синтезе оптимальных производств высокочистых твердофазных веществ на примере оксидных материалов // Теоретические основы химической технологии. 1989. Т. 23, № 3. С. 421-424.
3. Бессарабов А.М., Гафитулин М.Ю., Заремба Г.А., Трохин В.Е., Вендило А.Г. Моделирование процессов золь-гель перехода при получении веществ особой чистоты // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 20. С. 230-233.

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ CALS

Л.В. Трынкина, В.Е. Трохин, А.Г. Вендило, А.М. Бессарабов

Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»),
Москва, Краснобогатyrская ул., 42, bessarabov@nc-mtc.ru

Автоматизированная разработка технических условий, являющихся одной из важнейших частей комплекта технологической документации, требует использования самых современных информационных систем. Наиболее перспективной системой компьютерной поддержки является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [1]. В основу автоматизированной системы была положена типовая схема (протокол применения) для технических условий на химические реактивы и особо чистую продукцию. При разработке типовой схемы в основу информационной структуры положен межгосударственный стандарт ГОСТ 2.114-95, устанавливающий общие правила построения, изложения, оформления, согласования и утверждения технических условий на продукцию. Эта типовая структура баз данных включает в себя вводную часть и 8 основных информационных категорий: технические требования; требования безопасности; требования охраны окружающей среды; правила приемки; методы контроля; транспортирование и хранение; указания по эксплуатации; гарантии изготовителя [2].

При создании 1-й очереди CALS-системы технических условий были разработаны две важнейшие для химиков-аналитиков информационные категории: «технические требования» и «методы контроля». Из категории «технические требования» в 1-й очереди системы разрабатывается только подсистема «основные параметры и характеристики». Для информационной поддержки категории «методы контроля» используется разработанная нами CALS-система компьютерного менеджмента качества (КМК-система), включающая 4 иерархических информационных уровня: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа, аналитические приборы [1].

На 1-м уровне системы рассматриваются особо чистые объекты контроля (классификатор веществ). На 2-м уровне иерархии проводится структурирование по каждому анализируемому веществу с целью группировки по областям применения и кластерам «показатели качества». В каждом конкретном случае «показатели» определяются спецификой применения особо чистых веществ.

На 3-м уровне КМК-системы рассматриваются методы анализа и пробоподготовки. Последний, 4-й уровень иерархии связан с аналитическим оборудованием. Для его выбора используется база данных аналитических приборов, используемых в технологии получения особо чистых веществ [1]. Все методы анализа и приборы были структурированы по 4-м основным кластерам показателей качества: содержание основного вещества, катионы металлов, анионы и взвешенные частицы.

По результатам аналитического мониторинга осуществляется производство и реализация широкого ассортимента органических растворителей и неорганических кислот особой чистоты на ЗАО «Экос-1» и ПАО НЦ «МТХ».

Литература

1. Трынкина Л.В., Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Вендило А.Г. Модернизация системы аналитического мониторинга органических растворителей особой чистоты на основе концепции CALS // Ремонт, восстановление, модернизация. 2013. № 6. С. 15-21.
2. Лобанова А.В., Степанова Т.И., Булатицкий К.К., Бессарабов А.М. Системные метрологические исследования на основе концепции CALS // Российский химический журнал. 2014. Т. 58, № 1. С. 6-14.

ТВЕРДЫЕ СОЛИ ОТ УНИЧТОЖЕНИЯ ЛЮИЗИТА – СЫРЬЕВАЯ БАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА

*В.В. Турыгин¹, М.Ю. Берёзкин¹, Л.А. Сохадзе¹, Н.П. Степнова¹, А.П. Томилов¹,
В.А. Фёдоров²*

1 Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва, 111024, ш. Энтузиастов, 23. E-mail: v402t@yandex.ru

2 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, 119991, Ленинский пр., 31. E-mail: fedorov@igic.ras.ru

Для выполнения задач по обезвреживанию люизита на объекте уничтожения химического оружия был использован метод щелочного гидролиза с последующим упариванием реакционных масс и грануляцией твердых солей, так называемого, арсенита натрия гидролизного (АНГ). Типичный состав АНГ: NaAsO_2 - 30-40%, Na_3AsO_4 – 5-20 %, NaCl – 36-52 %. Вследствие высокого содержания мышьяка АНГ можно рассматривать как альтернативный источник получения мышьяка и его соединений.

В настоящей работе изложены результаты исследований по разработке методов и технологических схем извлечения мышьякосодержащих веществ из «сухих» продуктов детоксикации люизита и переработке их в высокочистые соединения, перспективные для микроэлектроники и оптики, и, прежде всего, для синтеза арсенида галлия и его твердых растворов. Решение проблемы имеет важное экологическое значение – сокращение количества находящегося в специальных хранилищах токсичного продукта.

Изучены процессы выделения соединений мышьяка из смеси солей двумя наиболее технологичными и перспективными способами: термическое извлечение в виде As_2O_3 и электрохимическое окисление с получением мышьяковой кислоты.

В первом случае твердую смесь солей подкисляли концентрированной хлороводородной кислотой до pH 6, высушивали и прогревали при 600 °С в токе азота. Установлено, в возгон извлекается до 98 % содержащегося в АНГ As^{+3} в виде оксида, который оказывается загрязненным NaCl (~5 %), при этом As^{+5} практически полностью остаётся в остатке хлорида натрия. При подкислении АНГ арсенит переходит в As_2O_3 , который легко возгоняется, а арсенат переходит в дигидроарсенат натрия, при нагревании разлагающийся до термически устойчивого метаарсената.

В основу разработки второго способа было положено различие в растворимости компонентов АНГ. Действительно, арсенит натрия очень хорошо растворим в воде, растворимость Na_3AsO_4 значительно увеличивается с подъёмом температуры, растворимость же NaCl мало меняется при изменении температуры. Были выбраны оптимальные условия частичного растворения АНГ, позволившие извлечь в раствор до 99,5 % от содержащегося в исходном сырье мышьяка (As^{3+} и As^{5+}). При этом в остаток переходит около половины NaCl с содержанием мышьяка до 1 %. Полученный после фильтрации хлорида натрия раствор используется в качестве анолита при электролизе с катионообменной мембраной. В процессе электролиза в анодной камере происходит окисление сначала As^{3+} до As^{5+} , а затем Cl^- до Cl_2 , через мембрану в католит переходят ионы Na^+ . В анолите образуется раствор H_3AsO_4 , в католите – раствор NaOH , который используется в последующем для поглощения выделяющегося на аноде хлора, образующийся при этом NaOCl каталитически разлагается до NaCl .

Выделенные из твердых солей от детоксикации люизита триоксид мышьяка и мышьяковая кислота технической квалификации использованы для синтеза и глубокой очистки элементного мышьяка и его соединений (AsCl_3 , AsH_3) с получением продуктов квалификации 6N, пригодных для технологии полупроводниковых материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

К ВОПРОСУ НАНОРАЗМЕРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ РАДИАЦИОННОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

И.В. Мосягина, П.Б. Басков, В.В. Сахаров

АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,
г.Москва, Каширское шоссе, д.33, e-mail: baskov58@mail.ru

При радиационном облучении кристаллов, стекол и поликристаллических материалов неизбежны процессы образования радиационно-индуцированных – точечных, протяженных (трековых) и др. – дефектов. Для минимизации концентрации неравновесных дефектов (центров окраски) используются методы компонентной организации и физико-химических воздействий. Однако в условиях жестких радиационных потоков сохранение функциональности материала требует организации возможности аннигиляции структурных радиационно-индуцированных дефектов, опережающей их накопление и последующее радиационное разбухание.

Этот подход был использован для создания нейтрон-конвертирующих материалов – ураноксидных радиаторов ионизационных камер деления (ИКД). В нестационарных термодеструкционных процессах разложения ВИК-карбоксилатов урана (^{235}U и ^{238}U) синтезировали аморфный оксид урана (U_3O_8) на металлических поверхностях (плоских и трубчатых). Организация наноразмерной структуры проводилась в двух вариантах: 3d-наноструктурирование материала осуществлялось путем нанокристаллизации - размер кристаллитов $\sim 20\text{-}40$ нм, а организация 2d-наноструктуры – полинаслаиванием - с межслоевым расстоянием $\sim 10\text{-}30$ нм.

Формализация процессов динамического равновесия структурных изменений в объеме материала связывает скорости образования и аннигиляции радиационно-индуцированных дефектов. Определяющими для скорости аннигиляционных процессов являются коэффициент диффузии дефекта(ов) (D), расстояние до области аннигиляции (L) и сопротивление среды его перемещению. При наноразмерной организации структуры коэффициент D является величиной аддитивной и включает в себя диффузию в объеме кристаллической и аморфной сплошной среды (D_1 и D_2), движение по границам зерен (при нанокристаллической организации) (D_3) и миграцию по межслоевым «поверхностям» (D_4) при полинаслаивании. Скорость образования самих дефектов зависит от плотности нейтронного потока (Φ_n), площади радиатора (S), его толщины (x) и макроскопического сечения поглощения нейтронов ядрами урана (Σ):

$$\sum_i \frac{D_i}{L_i} = (1 - \exp(-\Sigma \cdot x)) \cdot \Phi_n \cdot S \quad (1), \quad \text{причем } D_1 < D_2 < D_3 < D_4 \quad (2)$$

Наноразмерная (2d и 3d) организация структуры радиатора обеспечивает высокие скорости процессов аннигиляции дефектов, в т.ч. протяженных (трековых), образующихся от осколков деления ^{235}U и ^{238}U .

Ураноксидные радиаторы в виде аморфных и аморфно-нанокристаллических полислоистых (с толщиной одного слоя $\sim 10\text{-}30$ нм) покрытий U_3O_8 толщиной $1\div 3$ мкм на сложнопрофильных металлических поверхностях увеличивают ресурс работы ИКД в 1,5-2 раза. Они были использованы для комплектации секторной системы контроля герметичности оболочек (ССКГО) 4-го энергоблока Белоярской АЭС.

В докладе обсуждены возможности создания «самозалечивающихся» материалов, эксплуатируемых в условиях высокоинтенсивных радиационных потоков, в основе которых использованы физико-химические и технологические маршруты организации наноразмерного 2d- и 3d- структурирования материалов.

РАЗРАБОТКА ГИБКОГО МОДУЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

В.Е. Трохин, А.А. Казаков, А.Г. Вендило, А.М. Бессарабов
Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»),
Москва, Краснобогатырская ул., 42, bessarabov@nc-mtc.ru

Для получения ассортимента неорганических кислот (азотная, соляная, хлорная и фтористоводородная) квалификации «ос.ч» из отечественного сырья, нами, на основании экспериментальных исследований и анализа литературных и патентных данных, был разработан метод глубокой очистки, основанный на периодической ректификации и сорбции (для соляной и фтористоводородной кислоты). В процессе разработки особое внимание уделялось возможности использовать одну установку для очистки сразу нескольких кислот. Основным критерием для реализации такой возможности является схожесть технологических условий проведения процессов, что в полной мере достигается в случае ректификации хлорной и азотных кислот, и требует дополнительного аппаратурного оформления в случае очистки соляной и фтористоводородной кислоты [1].

Для определения эффективности и возможности получения указанных высокочистых кислот околоазеотропного состава были проведены исследования равновесия «жидкость — пар». Коэффициенты разделения определяли по экспериментальным данным, полученным на экспериментальной установке (прибор Бушмакина). Анализ образцов фаз проводился стандартными методами и методом ИСР-МС. Эффективность ректификации определялась не только статистическими характеристиками, но и гидродинамическими и массообменными параметрами.

Гибкая производственная система получения высокочистых кислот представляет собой систему технологических ячеек (модулей). С целью обеспечения универсальности применения, ремонтпригодности и взаимозаменяемости технологические модули выполнены из стандартизированных деталей (емкостей, царг, теплообменников), изготовленных из фторопласта-4. Кроме того, используя принцип формирования технологических модулей и ячеек из стандартных деталей, можно добавлять дополнительные стадии и методы очистки, направленные на целевое отделение лимитирующих примесей, определяющих качество продукции следующих, более высоких уровней чистоты.

В разработанной нами классификационной системе [2] технология неорганических кислот относится к производственно-технологическому уровню гибкости. На этом уровне решаются задачи: оптимальное использование общих исходных реагентов; использование элементов гибкости с целью расширения производственных групп по наименованиям; варьирование мощности всего технологического процесса.

Разработка гибкой модульной технологии неорганических кислот особой чистоты осуществлялась в рамках наиболее современной и перспективной системы компьютерной поддержки – CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [1, 2]. Это позволяет не только повысить качество исследовательских и конструкторских работ, но и обеспечить полное компьютерное сопровождение всех этапов жизненного цикла.

Литература

1. Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Казаков А.А., Бессарабов А.М. Разработка информационного CALS-проекта гибкой технологии соляной и плавиковой кислот особой чистоты // Вестник Саратовского ГТУ. 2011. № 4. (62). Вып. 4. С. 253-257.
2. Trokhin V.E., Vendilo A.G., Bessarabov A.M., Kazakov A.A., Stepanova T.I. Use of the CALS concept for development of equipment modules producing reagent-quality aliphatic hydrocarbons // Chemical and Petroleum Engineering. 2012. Vol. 48, № 5-6. P. 271-277.

СПОСОБ ОЧИСТКИ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОСОБО ЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Г.В. Репин

ООО «Полярный кварц», филиал в г. Кыштым, Челябинская область,
г. Кыштым, Каслинское шоссе, д. 3, Центральная аналитическая лаборатория,
htgby07@mail.ru

Актуальна разработка способов очистки кварцевого сырья, используемого для производства изделий из особо чистого кварцевого стекла, применяемого в электронике, оптике, светотехнике, средствах связи и других отраслях промышленности. Требования промышленности к качеству кварцевых концентратов, как по содержанию примесей, так и по плавким свойствам ужесточаются.

Работы в данном направлении ведутся активно, исследования направлены как на увеличения чистоты, так и улучшение плавких свойств кварцевых концентратов. Заметных результатов добиваются, внедряя дополнительные обогатительные операции и применяя высокотемпературные процессы. Для получения особо чистых кварцевых концентратов применяют операцию химического обогащения в плавиковой кислоте или в ее смеси с другими кислотами. При этом происходит растворение как самого кварца, так и примесей. Химические методы очистки имеют ряд недостатков: безвозвратные потери кварца составляют от 5 до 20 %, в зависимости от удельного расхода плавиковой кислоты; невозможно очистить кварц от структурированных равномерно распределенных примесей; не удастся существенно улучшить плавкие свойства кварцевого концентрата; невозможно простыми методами провести регенерацию отработанной плавиковой кислоты и вернуть её в технологический процесс; необходимо проводить утилизацию и захоронение отработанных кислых растворов.

В Лаборатории ООО «Полярный кварц» (г. Кыштым) разработан способ очистки кварцевого сырья и достигнуты следующие технические результаты: 1) из жильного кварца получены особочистые кварцевые концентраты с суммарным содержанием примесей от 15 до менее 0,5 ppm wt с улучшенными плавкими свойствами; 2) возврат в технологический процесс отработанной кремнефтористой кислоты составил от 70 до 90 %. Такой результат достигнут за счет того, что кварцевый концентрат, прошедший стадии дробления, фракционирования и магнитной сепарации, подвергается химическому обогащению по транспортной обратимой реакции при температуре от 90 до 110 °С в 2050 % мас. растворе кремнефтористой кислоты. Допустимо использование на стадии предварительного обогащения флотации, гравитационного обогащения и других аффинажных операций в зависимости от качества исходного сырья.

Достоинством разработанного способа является более селективное выщелачивание примесей из исходного продукта, чем при травлении в плавиковой кислоте или в ее смесях с другими кислотами. За счет обратимости процесса и более «мягкого» травления происходит частичная перекристаллизация исходного кварца. При этом большая часть газо-жидкостных включений, локализованных и равномерно распределенных примесей, переходит в водную фазу. В результате проведения процесса получают 2 продукта: обогащенный исходный кварц с суммарным содержанием примесей от 15 до 5 ppm и улучшенными в 23 раза плавкими свойствами, а также синтезированный кварц с суммарным содержанием примесей от 1 до 0,02 ppm. Безвозвратные потери кварца снижены в 510 раз за счет синтеза из паровой фазы. Обеспечена регенерация отработанной кремнефтористой кислоты методом перегонки и возврат ее в процесс. Примесные элементы удаляются из системы с кубовым остатком или в виде сухих солей. Объем кислых стоков уменьшен в несколько раз.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКООДНОРОДНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

В.Д. Федоров, А.В. Егоров, О.А. Аржаткина, В.В. Лазаренко

Излагается новая технология получения ультрадисперсных моно - и поликомпонентных порошков тугоплавких металлов с исключительно высоким уровнем гомогенности методом непрерывного металлотермического восстановления их галогенидов в расплаве солей (KCl). Для обеспечения требований к качеству получаемых изделий порошки должны иметь стабильный состав, высокую чистоту, однородный фазовый и гранулометрический состав в микронном и наноразмерном диапазоне.

Особую перспективу непрерывная технология имеет при одновременном получении 2-5 компонентных металлических порошков (Co-Ni, Zr-Sn-Nb-Fe, Hf-Dy, V-W-Nb-Ta-Re, W-Cr-Co) и даже кислородосодержащих порошков (Cr-W-Nb-Y₂ O₃, Cr-W-TiO₂ и др.)

Суть процесса. В расплав соли (KCl) при температуре 700-900⁰С при перемешивании непрерывно подаются хлориды металлов и восстановитель (порошок кальция или магния). Атмосфера в зоне реакции – аргон. Образующийся порошок металла оседает в расплаве и по наклонному дну реактора сползает в углубление печи, откуда периодически откачивается плунжерным насосом или аэролифтом.

По данной технологии получены образцы порошков циркония, гафния, ниобия, вольфрама, молибдена и сплавов Hf-Dy, Hf-Gd, причем при температуре в 4-5 раз ниже температуры плавления этих металлов. Например, вольфрам плавится при температуре 3370⁰С, а его порошок образуется при температуре 750⁰С. Исследования, проведенные в вертикальной трубчатой печи, в основном подтвердили лабораторные результаты. В процессе восстановления получены гомогенные порошки с колебанием по составу – 0,01 %. Процесс протекает в течение 10-15 минут. Полнота восстановления составляет 99,5-99,9 %. При использовании в качестве восстановителя порошка магния, отработанный плав соответствует по составу карналлиту и может быть снова направлен в производство в качестве исходного сырья.

Проведенные исследования создают основу для нового современного направления – производства ультрадисперсных порошков для одностадийной «цифровой» печати на 3D принтерах, изделий для авиакосмического машиностроения, атомной техники, радиотехники, автомобилестроения и специальной техники.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА КАЛИЯ ДИГИДРОФОСФАТА МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СКОРОСТНОГО РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ

И.Ю. Комендо¹, П.А. Волков¹, А.В. Михеев²

1. ФГУП "Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ", 107076, г. Москва, Богородский вал д. 3, i.comendo@gmail.com

2. ФГБУН Институт прикладной физики Российской академии наук, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП - 120, ул. Ульянова, д. 46

Современной технологией выращивания крупногабаритных монокристаллов калия дигидрофосфата (KDP) является профилированный скоростной рост [1, 2]. Одной из наиболее значимых характеристик сырья, используемого в этой технологии, является его чистота. В работах [3, 4] показано влияние различных примесей на кинетику роста граней и свойства монокристаллов KDP. Ввиду их применения в лазерных установках, в том числе и сверхмощных, а также отсутствия на данный момент в РФ технологии глубокой очистки KDP пригодного для скоростного выращивания монокристаллов, ее разработка является актуальной задачей.

Действенным методом глубокой очистки является ионный обмен. В докладе рассмотрены ионообменные смолы как отечественного, так и зарубежного производства различной формы поставки и с различными функциональными группами. Изучены кинетические закономерности сорбции примесей Al, Cr, Fe и Ti как наиболее влияющих на кинетику роста и свойства монокристаллов. Найдены их равновесные концентрации, определены равновесные коэффициенты распределения и очистки как в статических, так и в динамических условиях, а также подобраны соответствующие регенеранты. В табл.1 приведены равновесные коэффициенты распределения D и коэффициенты очистки для смол производства Purolite, снятые в статическом режиме. Содержание примесей в исходном сырье: Al = 0,2 ppm, Cr = 0,3 ppm, Fe = 0,2 ppm, Ti = 1 ppm.

Таблица 1 – Значения равновесных коэффициентов распределения и очистки для смол производства Purolite. Статический режим. m/V = 1/10

Purolite S950			Purolite S930+		Purolite S957		Purolite S984	
Примесь	D	K _{оч}	D	K _{оч}	D	K _{оч}	D	K _{оч}
Al	22,8	28,6	3,3	5,0	2,5	4,0	1,25	2,5
Cr	0,2	1,2	0,0	1,0	0,0	1,0	4,1	6,0
Fe	12,5	16,2	22,8	28,6	-	-	4,7	6,7
Ti	22,5	28,2	7,4	10,0	15,7	20,0	15,7	20,0

По результатам работы сделаны выводы о пригодности того или иного ионообменника для процесса глубокой очистки калия дигидрофосфата, а также о целесообразности использования метода ионного обмена как такового.

Литература

1. Ершов В.П., Кацман В.И. Способ выращивания кристаллов типа KDP. Патент РФ № 955741.
2. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П., Кацман В.И., Лавров Л.А. // Известия Академии Наук СССР. 1987. сер. физич. т. 8, С. 1354–1360.
3. Портнов В.Н., Чупрунов Е.В. Кинетика и морфология дислокационного роста граней кристаллов из раствора: Учебное пособие. НН: Изд-во ННГУ. 2010. 131 с.
4. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П., Кацман В.И., Киселева Н.В., Кузнецов С.П. // Квантовая электроника. 1982. т. 9. № 11, С. 2343-2345.

РАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ КОЛОННЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТРИХЛОРСИЛАНА В ПЛЕНОЧНОМ И ЭМУЛЬГАЦИОННОМ РЕЖИМАХ

*Рыбкин К.В., Родченков В.И., Медведев А.А., Лаптева М.М., Волков А.М., Свинков Н.В.,
Радьков Ю.Ф., Гладков Н.В.*

Открытое акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Салют»
г. Нижний Новгород, ул. Ларина, д. 7
chlorid_salut@mail.ru

Трихлорсилан (ТХС) является основным сырьем для производства поликристаллического кремния и используется для осаждения эпитаксиальных слоев на основе кремния.

Цель работы заключалась в сравнении разделительной способности металлической колонны очистки ТХС со средним питающим резервуаром в пленочном и эмульгационном режимах (диаметр секций 80 мм, заполнены спирально-призматической насадкой).

Для этого были проведены эксперименты для определения разделительной способности и основных параметров колонны с нижним питающим резервуаром с диаметром секции 80 мм, заполненной нихромовой спирально-призматической насадкой.

Исследование разделительной способности проводили с использованием модельной смеси бензол – четыреххлористый углерод. Объем смеси – 20 л. Для определения содержания компонентов в отбираемых пробах использовали метод рефрактометрии.

Максимальная разделительная способность установки в режиме эмульгирования составила $26 \div 28$ теоретических ступеней разделения при нагрузке от 21 до 23 л/ч. Разделительная способность установки в пленочном режиме при нагрузке от 1 до 20 л/ч составила $18 \div 24$ теоретических ступеней разделения.

Используя полученные экспериментальные данные по параметрам колонны с нижним питающим резервуаром (зависимость ВЭТС от потока, величина захвата), проведено численное моделирование процесса очистки на колонне со средним питающим резервуаром. На этой основе выполнено сравнение эффективности разделения в колонне со средним питающим резервуаром в режиме эмульгирования и пленочном режиме.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ГЕКСАГИДРАТА НИТРАТА МАРГАНЦА

С.В. Лановецкий, Е.Ю. Грехова

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Пермь, Комсомольский пр., 29, lsv98@mail.ru

В современной промышленности большое значение уделяется использованию технологий с наиболее экономичными и выгодными для предприятия условиями ведения процесса. Так кристаллизационные процессы, являясь достаточно малоэнергоёмкими и эффективными, достаточно широко применяются в производстве высокочистых кристаллических продуктов.

Процесс кристаллизации раствора нитрата марганца используется в качестве одной из технологических стадий в производстве гексагидрата нитрата марганца реактивной квалификации. Данный продукт широко используется в технологии получения оксидно-полупроводниковых танталовых чип-конденсаторов, которые нашли широкое применение в отечественной микроэлектронике. От качества используемого гексагидрата нитрата марганца во многом зависят такие электрические характеристики конденсаторов как ёмкость, токи утечки, тангенс угла диэлектрических потерь, эквивалентное последовательное сопротивление и т.д. В последнее время проведены ряд исследований, направленных на улучшение качества получаемого кристаллического продукта. Разработана технология получения гексагидрата нитрата марганца реактивной квалификации, основанная на установленных закономерностях удаления примесей из твердой фазы и возможности очистки твердой и жидкой сред от примесей на стадиях выщелачивания сырья, очистки раствора, кристаллизации, созревания и десорбции примесей из кристаллического продукта. Однако, несмотря на то, что проблема получения чистого продукта решена, интерес к изучению стадии кристаллизации кристаллогидрата нитрата марганца не ослабевает. В первую очередь это связано со сложностью и многогранностью самого процесса кристаллизации $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известно, что предвестником появления твердых кристаллических частиц в гомогенной жидкой среде является стадия зародышеобразования, в процессе которой, осуществляется формирование первичных кластеров с их последующим укрупнением. Стадия зародышеобразования и дальнейший рост кристаллических частиц во многом зависит от таких факторов как температура, пересыщение, гидродинамика, чистота исходного раствора, объем кристаллизационного аппарата и многих других. С появлением более мощного аналитического оборудования открывается уникальная возможность глубже понять фундаментальные процессы зарождения и роста кристаллогидрата исследуемого соединения, знание которых, позволит более тонко воздействовать на кристаллизационный процесс с получением кристаллического продукта с заданными характеристиками.

В этой связи целью данного исследования явилось изучение в режиме реального времени влияния различных факторов на процесс кристаллизации $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из пересыщенных растворов с использованием современного лазерного анализатора размера частиц «Mettler Toledo» FBRM D600.

Основными задачами, решенными в процессе проведения исследования, явились: изучение влияния гидродинамики, объема кристаллизующего раствора, вводимой затравки на размер и скорость роста кристаллических частиц $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; исследование процесса ступенчатой кристаллизации раствора нитрата марганца и характер его влияния на качество получаемого кристаллического продукта.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ НАСАДОЧНОЙ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ СО СРЕДНИМ ПИТАЮЩИМ РЕЗЕРВУАРОМ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТРИМЕТИЛАЛЮМИНИЯ

Свинков Н.В., Викторов О.А., Радьков Ю.Ф., Котков А.П.

Открытое акционерное общество «Научно-производственное предприятие «Салют»
г. Нижний Новгород, Ларина, 7
mocsalut@gmail.com

Высокоочищенный триметилалюминий (ТМА) широко используется при получении твердых растворов AlGaAs и AlGaN . Одним из методов очистки ТМА от электрически активных примесей является метод ректификации.

В ходе ранее проведенных исследований очистку ТМА проводили на двухкубовой колонне: сначала сверху отбирали легколетучие примеси, затем снизу – высококипящие. Предварительно на модельной смеси бензол–четырёххлористый углерод была определена разделительная способность ректифицирующей секции. В зависимости от потока она составила от 30 до 37 теоретических тарелок. Установлено, что наиболее трудно удаляемой примесью в процессе очистки ТМА является кремний, концентрирующийся в верхней части колонны. В процессе очистки его содержание удалось снизить с 500 до 70 ppm.

Для повышения эффективности очистки ТМА от примесей кремния была разработана и изготовлена ректификационная колонна со средним питающим резервуаром. Секции колонны заполнены спирально-призматической насадкой. Изучена разделительная способность колонны с использованием модельных смесей. Для определения содержания компонентов в отбираемых пробах использовали методы рефрактометрии и газовой хроматографии.

Для испытания секций использовали смесь бензол–четырёххлористый углерод с содержанием CCl_4 11.5 и 90 % мольн. и смеси бензол–1,2-дихлорэтан различного состава (10, 26 и 30 % мол. C_6H_6). Поток в колонне изменяли от 0.65 до 1.45 л/ч. Верхняя разделительная секция имеет от 41 до 67 ступеней разделения, нижняя – от 34 до 43. ВЭТС составила от 1.4 до 2.6 см. Максимум разделительной способности наблюдается при орошении от 0.8 до 1.1 л/ч. Измерен захват разделительных секций в динамическом режиме – 45 см³.

Разработана модель распределения примесей по колонне, адекватно описывающая полученные результаты.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что разработанная конструкция колонны со средним питающим резервуаром позволит более эффективно проводить очистку ТМА от примесей кремния.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ВИСМУТА ИЗ ВТОРИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ

И.И. Новоселов, И.В. Макаров, Д.С. Ткачев, В.А. Федотов, А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирск 630090, пр. Лаврентьева 3, e-mail: niv@niic.nsc.ru

Висмутсодержащие отходы обрабатывали солянокислыми растворами. Из полученных маточников висмут извлекали электроосаждением. В результате проведения процесса электроосаждения кислотность маточников повышалась. Полученные обезвисмутченные маточники многократно использовались для обработки отходов. После 4-5 кратного использования маточники обезвисмутчивали цементацией железным ломом. Электроосажденную губку плавил в кварцевых реакторах в атмосфере HCl. Для получения Вi слитков цементную губку, содержащую большое количество мелкодисперсных инертных частиц, прогревали до 450 °С, образующийся порошок отмывали от инертных частиц и повторно прогревали до 450 °С. Полученный Вi дистиллировали в вакуумированном аппарате с непрерывной подачей исходного и отгрузкой дистиллированного Вi слитками по ~7кг. Испарительный куб аппарата, содержащий ~20 кг. Вi разгружали в конце процесса. За один процесс дистиллировали ~800 кг Вi.

В таблице представлены результаты анализа исходного и дистиллированного Вi.

Метод анализа – атомно-эмиссионный спектральный. Определяли 46 элементов-примесей с пределами обнаружения 10-8– 2.10-5 % мас. [1].

Примесный состав исходного и дистиллированного Вi (обнаруженные примеси, % мас.)								
Элемент-примесь	Последовательно загружаемый исходный и получаемый дистиллят							
	ОВЭ14-16 исходный – 480 кг*	ВД-14-4-61 дистиллят – 452 кг**	ОВЦ14-22 исходный – 103 кг*	ВД-14-4-74 дистиллят – 555 кг**	ОВЦ14-21 исходный – 111 кг*	ВД-14-4-88 дистиллят – 666 кг**	ОВЦ14-19 исходный – 99 кг*	ВД-14-4-104 дистиллят – 765 кг**
Ni	1·10 ⁻⁴	н/о	6·10 ⁻³	н/о	4·10 ⁻³	н/о	3·10 ⁻³	н/о
Cu	2·10 ⁻⁴	н/о	2·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻²	3·10 ⁻⁵	2·10 ⁻³	4·10 ⁻⁵
Zn	н/о	н/о	1·10 ⁻⁴	н/о	1·10 ⁻⁴	н/о	н/о	н/о
Te	3·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	н/о	н/о	6·10 ⁻³	3·10 ⁻³
As	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³
н/о – примесь не обнаружена, пределы обнаружения: Ni – 5·10 ⁻⁶ ; Cu – 4·10 ⁻⁶ ; Zn – 1·10 ⁻⁵ ; As – 5·10 ⁻⁵ , % мас. ОВЭ – висмут электроосажденный; ОВЦ – висмут, полученный цементацией * – общая масса загружаемой партии Вi; ** – общая масса Вi-дистиллята полученного до отбора пробы на анализ.								

Литература

1. Цыганкова А.Р. и др. Эмиссионный спектральный анализ оксида висмута с возбуждением в индуктивно-связанной плазме/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т.79. №3. С. 12-16.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Воротынцев И.В., Сазанова Т.С., О.Н. Пименова

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
г. Нижний Новгород, ул. Минина д. 24, yarymova.tatyana@yandex.ru

В настоящее время методы мембранного газоразделения находят все более широкое применение в практике разделения веществ. Представляет интерес изучение газоразделения не только на полимерных мембранах, но и с применением гибридных материалов. В таких материалах газотранспортные характеристики из-за влияния нанодисперсной фазы, распределенной в полимерной матрице на долю свободного объема полимера, улучшаются по сравнению с исходным полимером.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния нанодисперсной фазы на морфологию поверхности полимерных мембран. Исследовались такие материалы, как пленки поливинилового спирта и полисульфона, модифицированные наночастицами золота, фуллеренамом, фуллеренолом, углеродными нанотрубками. Кроме того, были изучены блок-сополимеры поливинилового спирта и хитозана, а также блок-сополимеры аминозэфиров борной кислоты и полиэтиленгликоля с 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропаном и блок-сополимеры оксида пропилен с оксидом этилена с полифункциональными стабилизаторами активных концевых полиизоцианатных звеньев, в качестве которых был использован полиэдральный олигомерный силсесквиоксан (ПОСС).

Для исследования использовался метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме модуляции силы (force modulation). Изучение морфологии поверхности мембран проводилось на воздухе при комнатной температуре на атомно-силовом микроскопе SPM-9700 (Shimadzu, Япония). Сканнер – 30 мкм. Были использованы кремниевые кантилеверы POINTPROBE FMR-20 S/N-71814F8L882 (Nano World Innovative Technologies) с коэффициентом жесткости 1,3 Н/м и типичным радиусом кривизны не более 8 нм (гарантировано - не более 12 нм).

Показано, что нанодисперсная фаза оказывает существенное влияние на топографию поверхности полимерной мембраны, эти данные коррелируют с экспериментальными данными по измерению проницаемости мембран.

Работа выполнена в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки России, проект № 2897.

РАЗРАБОТКА КРЕМНЕФТОРИДНО-ЭКСТРАКЦИОННОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИРКОНОВОГО СЫРЬЯ В АО ЧМЗ

В.В. Кучин, М.Г. Штуца, Е.С. Копарулина

АО «Чепецкий механический завод»,
Удмуртская республика, г. Глазов, ул. Белова, 7, 427622,
e-mail: chmz@rosatom.ru

Объектом исследования являлся процесс переработки цирконового концентрата, включающий вскрытие концентрата, выщелачивание плава, кристаллизацию фторцирконата калия (ФЦК), конверсию ФЦК в гидроокись циркония, экстракционную очистку от примесей.

Цель работы – модернизация процесса получения кристаллов ФЦК с использованием цирконового концентрата с повышенным содержанием примесей и более крупным размером зерна.

На сегодняшний день в промышленности функционирует кремнефторидная схема переработки цирконийсодержащего сырья. В основу схемы заложен процесс очистки ФЦК от гафния методом противоточной перекристаллизации. Основным сырьем схемы является Вольногорский цирконовый концентрат марки КЦП-63 (Украина). Переработка цирконовых концентратов с повышенной крупностью и отличным от Вольногорского цирконового концентрата химическим составом приводит к снижению степени вскрытия, увеличению количества стадий перекристаллизации и как следствие к существенному увеличению затрат на производство ФЦК.

В лабораторных условиях проведены исследования процесса получения кристаллов ФЦК из продуктов вскрытия цирконового концентрата на базе экстракционной схемы. В качестве исходного сырья использовали цирконовый концентрат марки КЦП производства АО «ТГОК «Ильменит»» с повышенным содержанием титана (2-6 % мас.) и более крупным размером зерна (остаток на сетке +0,063 мм – 25,87 % мас.).

Полученные из продуктов вскрытия цирконового концентрата кристаллы ФЦК использованы в процессе приготовления азотнокислого раствора для экстракции циркония (гафния).

Экстракционное тестирование азотнокислого раствора, полученного в лабораторных условиях из цирконового концентрата АО «ТГОК «Ильменит», показало принципиальную возможность использования цирконовых концентратов с повышенным уровнем примесей для получения кристаллов фторцирконата (гафната) калия.

В работе приведены исследования радионуклидного состава исходного цирконового концентрата производства АО «ТГОК «Ильменит» и продуктов полученных в процессе его переработки.

В результате исследований разработана кремнефторидно-экстракционная схема переработки цирконового сырья, позволяющая получать кристаллы ФЦК соответствующие техническим условиям.

РАЗРАБОТКА НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ CALS ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ В ПРЕДМЕТНОЙ ОБЛАСТИ «ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»

А.М. Бессарабов, Т.И. Степанова, Г.А. Заремба, А.В. Поляков

Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»),
Москва, Краснобогатырская ул., 42, bessarabov@nc-mtc.ru

Ситуация на мировом рынке наукоемкой продукции развивается в сторону полного перехода на безбумажную электронную технологию проектирования, изготовления и сбыта продукции. Проектно-конструкторские данные об изделии (технология, оборудование) занимают значительную часть в объеме информации, используемой в ходе его жизненного цикла. Эффективная разработка технологических регламентов, являющихся одними из важнейших частей комплекта конструкторской и технологической документации, требует использования самых современных информационных систем. Наиболее перспективной системой компьютерной поддержки является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [1].

Нами были подробно рассмотрены основные этапы компьютерного описания жизненного цикла (ЖЦ) в концепции CALS. Основное внимание при рассмотрении этапов ЖЦ (маркетинг, проектирование, производство, реализация и эксплуатация) было уделено проектированию. Конструкторское электронное описание в соответствии с международным стандартом ISO 10303 STEP содержит структуру категорий, документы, статусы, группы изделий с их версиями, свойствами, классификациями и др.

В основе разработанной нами информационной структуры лежит «Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса» от 6 мая 2000 г. В качестве примера типового протокола применения «технологические регламенты» приведены базы данных и CALS-проекты для технологии получения четыреххлористого углерода особой чистоты [2]. В рассматриваемой предметной области «особо чистые вещества» для кластеров «алифатические углеводороды» и «неорганические кислоты» созданы типовые структуры справочников и словарей по элементам оборудования, свойствам продуктов, конструкционным материалам и др.

Ввод, редактирование и анализ информации по технологическим регламентам производств химических реактивов и особо чистых веществ проводился в современном программном комплексе PDM STEP Suite Enterprise Edition (PSS-EE), на который нами приобретена лицензия (APL-3451631-01). PDM STEP Suite представляет собой трехуровневую информационную систему, состоящую из сервера СУБД (Oracle Server 8.i), сервера приложений (Oracle Client 8.i & PSSOraSrv) и клиентского модуля (PSS), поддерживающих различные виды отображения структуры объекта автоматизации. Трехуровневая архитектура обеспечивает эффективное распределение вычислительной нагрузки при одновременной работе большого числа пользователей, а клиентский модуль обеспечивает диалоговое взаимодействие с БД через сервер приложений.

Литература

1. Степанова Т.И., Бессарабов А.М. Разработка проблемно-ориентированных CALS-систем для предметной области «особо чистые вещества» // Химическая промышленность сегодня. 2013. №12. С. 44-52.
2. Trokhin V., Bessarabov A., Sevastyanov D., Trynkina L., Stepanova T., Vendilo A. Determination of oil products in waste and natural waters using tetrachloromethane // Chemical Engineering Transactions. 2013. V. 35. P. 1411-1416.

ФОРМИРОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СЛОЁВ СПИНОВЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ НА ОСНОВЕ GaAs МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

М.В.Ведь, М.В.Дорохин, Е.И.Малышева, А.В.Здоровейцев

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, просп. Гагарина 23, корп.3, vedmikhail@hotmail.com

Спиновые светоизлучающие диоды (ССИД) являются базовым элементом спинтроники [1]. Все известные методы создания ССИД основаны на применении молекулярно-лучевой эпитаксии [1]. В нашей работе применён альтернативный подход, заключающийся в сочетании в одном реакторе метода газофазной эпитаксии и импульсного лазерного осаждения.

В настоящей работе исследован ССИД на основе Зенеровского туннельного диода. Структуры были выращены на подложке p -GaAs (001) в два этапа. На первом этапе методом МОС-гидридной эпитаксии при температуре 600°C были последовательно выращены следующие слои: буферный слой GaAs толщиной 0.4 мкм легированный С ($2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$); квантовая яма (КЯ) $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$ легированная С ($8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) шириной $d_{qw}=16$ нм; тонкий нелегированный слой GaAs; слой GaAs легированный Si ($n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$); GaAs: Si ($n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Затем был выращен 8-30 нм слой GaAs:Si ($n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), который образовал туннельный барьер. На втором этапе методом лазерного распыления высокочистых мишеней Mn и GaAs при температуре 340 °C были выращены слой $\text{Ga}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}\text{As}$ толщиной 90 нм и нелегированный слой GaAs толщиной 5 нм (для предотвращения окисления ферромагнитного полупроводника). Понижение температуры роста необходимо для минимизации диффузии Mn в структуру и предотвращения образования фазы MnAs [1]. На поверхность структур был нанесен Au контакт методом термического испарения, базовый омический контакт нанесен вжиганием In фольги в подложку GaAs. Последним шагом создания ССИД были литография и химическое травление для создания мезоструктур диаметром 500 мкм.

Были проведены измерения электролюминесценции, а также циркулярной поляризации излучения. Было обнаружено, что при увеличении толщины туннельного барьера n^{++} -GaAs от 8 до 30 нм интенсивность излучения монотонно уменьшается из-за уменьшения туннельной прозрачности барьера. Введение ферромагнитного слоя позволяет получить циркулярно-поляризованное излучение, которое связано со спиновой инжекцией связанных электронов из валентной зоны GaMnAs. Циркулярно-поляризованная эмиссия наблюдается в диапазоне температур 10-40 К, значение 40 К соответствует точке Кюри для GaMnAs.

Использование высокочистых Mn и GaAs в данной работе позволило сформировать эффективный инжектор спин-поляризованных носителей с применением дешёвого и производительного метода.

Работа выполнена в рамках гос. задания (№ 8.1054.2014/К и № 3.285.2014/К) Минобрнауки России и при поддержке РФФИ (№15-02-07824, 14-07-31280 мол_a).

Литература

1. D.K. Young, et.al. // Semicond. Sci. Tech. - 2002. - V.17. - P.275-284.

МЕМБРАНЫ ИЗ СПЛАВОВ PdInRu(Co) ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ И СПОСОБ ИХ ГЕРМЕТИЗАЦИИ

Чистова Т.В., Чистов Е.М., Рошан Н.Р., Кореновский Н.Л.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН),
Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 49,
tatyana_chistova@list.ru.

Использование водородопроницаемых металлических мембран в процессе получения водорода из продуктов паровой каталитической конверсии углеводородного сырья позволяет увеличить энергетический КПД топливного процессора, уменьшить его габариты и получать водород высокой чистоты, который пригоден для различных топливных элементов. Наибольшей эффективностью обладают системы мембранного выделения водорода из зоны паровой конверсии углеводородов, так при оптимальных условиях КПД этого процесса может достигать величины $\eta=0,8$.

Поиск эффективных сплавов палладия для извлечения высокочистого водорода из продуктов конверсии углеводородных топлив, снижение толщины мембран и способ герметизации тонких мембран с конструктивными элементами является на сегодняшний день одной из актуальных задач [1].

В работе исследовано влияние добавок кобальта (0,5-1 мас. %) на водородопроницаемость, механические свойства и коррозионную стойкость сплава Pd – 6 мас. %, In – 0,5 мас. % Ru (Pd-6In-0,5Ru). Водородопроницаемость была исследована до температур 700 – 750 °C (температура конверсии природного газа).

Было показано, что добавки кобальта упрочняют сплав Pd-6In-0,5Ru не снижая его пластичности. Значения водородопроницаемости сплавов Pd-6In-0,5Ru-0,5Co и Pd-6In-0,5Ru-1Co близки к значениям водородопроницаемости сплава Pd-6In-0,5Ru, но сплавы с добавками кобальта имеют меньшую температуру $\alpha \rightarrow \beta$ гидридного перехода, что важно при эксплуатации мембран из данных сплавов. Разогрев мембран из сплава Pd-6In-0,5Ru-0,5Co в CO₂ в диапазоне 20-200 °C значительно упрощает и удешевляет технологию извлечения высокочистого водорода из продуктов конверсии природного газа. Сплав Pd-6In-0,5Ru-0,5Co показал высокую коррозионную стойкость в продуктах конверсии природного газа.

Для создания высокопроизводительных мембранных элементов необходимо снижение толщины мембран. В работе проведено исследование прочностных свойств фольги из сплава Pd-6In-0,5Ru толщиной 30 мкм и способ ее герметизации.

Литература

1. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кореновский Н.Л., Рошан Н.Р., Чистов Е.М. /Эффективные мембраны из сплавов палладия для извлечения высокочистого водорода из водород – содержащих газовых смесей // Сборник ИМЕТ РАН, Москва Интерконтакт Наука 2013г. стр. 413-417.

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ АММИАКА

*И.В. Воротынцев¹, И.М. Давлетбаева², С.В. Батталов¹, А.А. Атласкин¹,
Д.Н. Шаблыкин¹, Р.С. Давлетбаев³*

1 Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
г. Нижний Новгород, ул. Минина д. 24, ilyavorotyntsev@gmail.com

2 Казанский национальный исследовательский технологический университет
г. Казань, ул. К. Маркса, 68

3 Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н.Туполева – КАИ
г. Казань, ул. К. Маркса, 10

Потребности в высокочистом аммиаке в России растут в связи с реализацией новых высокотехнологичных проектов в области микро- и наноэлектроники. Традиционные дистилляционные и кристаллизационные методы являются достаточно эффективными для очистки аммиака, однако разработка новых методов очистки на базе мембранных технологий обладающих высоким уровнем ресурсо- и энергосбережения возможна при наличии стойких в аммиаке полимерных газоразделительных мембран.

Графически прогресс в области успехов по разработке новых полимерных мембран хорошо представлен «верхней линией Робсона», представляющей зависимость проницаемости от газоселективности, откуда видно, что развитие идет довольно медленно. В связи с этим представляет интерес создавать новые гибридные материалы, в которых в полимерную матрицу добавляются нанодисперсная фаза. При этом вместе с газоразделительными свойствами улучшаются и термическая стабильность и механические свойства нового материала по сравнению с исходным. Однако, более интересным подходом является не тот, где гибридным материал получают путем ввода статистически распределенных наночастиц (диоксида кремния, металлов, фуллерена и других), а тот, когда наночастицы химически связаны с полимерной матрицей.

В настоящей работе были получены гибридные материалы на основе полиуретанов и аминокислот борной кислота, а также и неорганог-органических соединений (POSS), которые состоят из внутреннего неорганического ядра $(\text{SiO}_{1.5})_n$ из кремния и кислорода и внешних органических заместителей, которые могут представлять собой ряд полярных или неполярных функциональных групп. Путем изменения количества функциональных групп в молекуле POSS могут быть получены гибридные нанокомпозиты «полимер/POSS»различной архитектуры. Возможность таким образом управлять макромолекулярной структурой позволяет получать полимеры, проявляющие газотранспортные свойства. Методами Фурье ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, термогравиметрического анализа, физико-механическими испытаний были получены основные характеристики нового гибридного материала. В зависимости от концентрации POSS были получены зависимости коэффициентов диффузии и сорбции, которые в рамках феноменологического подхода определяют значение проницаемости. Представленные газотранспортные характеристики для аммиака и примесей в нем говорят о том, что полученный материал обладает высокими газоразделительными возможностями и высокой стабильностью к аммиаку.

Работа выполнена в рамках выполнения проектной части государственного задания Минобрнауки России, проект № 2897

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИИ СЕРОВОДОРОДА, АММИАКА И ВОДЫ НА АЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

И.В. Воротынцев, Н.А. Самойлова, Е.А. Голубинова, А.Н. Петухов

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
г. Нижний Новгород, ул. Минина д. 24, nbt@nntu.nnov.ru

Методы мембранного газоразделения менее энергоемкие по сравнению с традиционными физико-химическими методами разделения – дистилляции и кристаллизации. Мембранные методы находят все более широкое применение в практике разделения веществ. Изучение механизма трансмембранного переноса в системах, где вещество, проходящее через мембрану (пенетрант), активно взаимодействует с полимерной матрицей мембраны, представляет интерес для разработки механизма переноса и моделирования процессов трансмембранного переноса. Термодинамические и кинетические свойства системы пенетрант - полимер определяются типами и энергиями взаимодействия, реализующимися в данной системе.

Аммиак, как и вода, взаимодействует с ацетатом целлюлозы, поэтому применение мембран из этого материала в процессах разделения и очистки аммиака, позволяет получить хорошие результаты по проницаемости. Однако аммиак может вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с материалом мембраны с образованием водородных связей; он способен образовывать молекулярные комплексы с кристаллической частью полимера; растворяться и взаимодействовать с аморфными участками ацетата целлюлозы, отвечающими за транспорт аммиака. В связи с этим характеристики мембраны не постоянны во времени, что негативно сказывается на реализации метода мембранного газоразделения.

Сероводород являются одними из важных объектов при разделении аммиака, так как водород для синтеза аммиака получают из природного газа, а сероводород является в нем одной из лимитируемых примесей. Поэтому данные о его сорбции также важны для изучения процесса разделения аммиачно-азото-водородных смесей.

Изучение изотерм сорбции в рассматриваемой системе может дать информацию о механизме переноса газов через мембрану из ацетата целлюлозы. Исследования проводились на основе квазихимической модели сорбции паров, предложенной Лаатикайненом и Линдстремом. Объектом исследования служил полимер, используемый для получения полимерной газоразделительной мембраны из ацетата целлюлозы.

Методом обращенной газовой хроматографии в интервале температур 305 – 333 К определены изотермы сорбции сероводорода, аммиака и воды ацетатом целлюлозы, проведено их сравнение. Опыты проводили на газохроматографическом комплексе «Цвет-Аналитик» в изотермическом режиме с детектором по теплопроводности. Ток моста составлял 70 мА. Точность термостатирования в ходе эксперимента составляла $\pm 0,1$ К. В качестве газа-носителя использовали гелий (содержание основного компонента 99,995 % мас.). Скорость газа-носителя подбиралась экспериментально.

Массив экспериментальных данных был получен по нисходящей ветви хроматограммы, отвечающей процессу десорбции и характеризующей обратимость процесса. Затем он разбивался на 50 – 100 интервалов, и для каждого интервала были рассчитаны равновесное давление пара сорбата p_i и его равновесная концентрация в полимере a_i (на 1 г полимера). Проведено сравнение величин энтальпии сорбции аммиака, сероводорода и воды и установлена их зависимость от концентрации сорбата в сорбенте.

Работа выполнена в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки России, проект № 2897.

ПОЛУЧЕНИЕ МЫШЬЯКА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ХЛОРИДНЫМ И СУБЛИМАЦИОННЫМ МЕТОДАМИ

Калашник О.Н., Карпова С.П.

ЗАО «Научно-исследовательский институт материаловедения»

124460, г. Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.4 стр.2

E-mail: vk66@mail.ru

Мышьяк высокой чистоты применяется в качестве исходного материала при производстве арсенида галлия, мировое производство которого превышает 500 т/год. Технологическая схема получения мышьяка высокой чистоты хлоридным методом представляет собой комбинацию процессов хлорирования технического As, глубокой ректификационной очистки AsCl_3 , восстановление AsCl_3 очищенным H_2 [1]. В промышленном масштабе этот метод был реализован на Заводе чистых металлов в 70-90 годах прошлого века (г. Светловодск, Украина).

Краткая характеристика промышленного оборудования для получения As высокой чистоты изложена в работе [2]. Производительность установки 12 т As марки 6N в год. Кинетика восстановления AsCl_3 водородом, конденсация As из парогазового потока изучена в работе [3]. Установлено, что реакция восстановления AsCl_3 водородом относится к автокаталитическим реакциям, в которой образующийся HCl выступает в роли катализатора.

Поскольку As легко сублимируется многие исследователи пытались возгонкой получить мышьяк высокой чистоты. Относительно легко сублимацией получают мышьяк 4N. В настоящее время китайские фирмы реализуют As 4N. Дальнейшая очистка As от следов примесей сублимацией затруднена. S, Se, Te образуют летучие халькогенидные стекла, Sb с As образует непрерывный ряд твердых растворов. Установлено, что при сублимации As в потоке H_2 с парами воды эффективность очистки As от S, Se, Te улучшается [4]. При этом был получен As 5N [5].

В докладе представлены результаты исследований по получению As высокой чистоты сублимационными методами. Комплексная сублимационная технология включает процессы: вакуумной сублимации As с поэтапной очисткой от легколетучих и труднелетучих примесей; сублимации As в потоке очищенного H_2 и паров H_2O с фракционной конденсацией сублимата; финишную очистку As через селективный геттерный фильтр. Полученный высокочистый As по качеству отвечает квалификации 99,9999 мас. % (марка 6N) и не уступает As ведущих зарубежных фирм.

По сравнению с известным хлоридным, гидридным и оксидным методами получения As высокой чистоты предлагаемый сублимационный метод более экологически чистый и менее затратный. В настоящее время в ЗАО «НИИМВ» создается опытно-промышленная установка получения мышьяка высокой чистоты сублимационным методом.

Литература

1. Гиренко А.С., Калашник О.Н., Кириченко В.А., Скаковский И.И., Тузовской А.М. Цветные металлы. 1971. №1, С.57-60
2. Калашник О.Н., Щербина И.Н. Тезисы докладов XI конференции по химии высокочистых веществ. Нижний Новгород. 2000. С.47-48
3. Малютенков П.С., Гаврилюк Ю.Н., Калашник О.Н., Радиоэлектронное материаловедение. Сб. науч.тр. ЛНИИМ. Львов. 1991. ч.3. С 29-43.
4. Калашник О.Н., Нисельсон Л.А. //Высочистые вещества. 1987. №2. С74-78.
5. Абрютин В.Н., Калашник О.Н. и др. Способ получения галлия и мышьяка из отходов производства арсенида галлия//Патент Р.Ф. № 2078842 от 10.05.97 г

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В МАТЕРИАЛАХ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.А. Козюхин¹, А.А. Шерченков²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Ленинский пр., 31. E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва

Исследование посвящено разработке методов управления функциональными свойствами халькогенидных полупроводников и тонкопленочных структур на их основе, критичными для устройств энергонезависимой фазовой памяти (ФП), позволяющее проводить целенаправленную оптимизацию термических, оптических и электрических характеристик активной области ячейки и повышать функциональные характеристики устройств ФП в целом. На сегодняшний день материалы системы Ge-Sb-Te (GST) демонстрируют по совокупности лучшие функциональные параметры в устройствах ФП. Прежде всего, это относится к таким параметрам как время переключения и, соответственно, перезаписи информации ($\sim 10^{-7}$ - 10^{-8} сек.), число циклов перезаписи ($\sim 10^{12}$ - 10^{14}). Эта система интенсивно исследуется. Такие впечатляющие параметры обусловлены структурными и физико-химическими особенностями этих материалов.

Для решения поставленных в исследовании задач в качестве метода управления свойствами материала ФП $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) был использован метод примесного замещения основных компонентов. При выборе легирующей добавки для этого соединения мы исходили из предположения, что введение элемента, являющегося изовалентным и/или изоморфным с одним из основных компонентов, позволит осуществить легирование по механизму замещения, что является нетривиальной задачей для халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) в силу их слабой чувствительности к легированию. При выборе метода введения примесей также учитывалось, что в соединении $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ имеются катионные вакансии в метастабильной кристаллической структуре, концентрация которых лежит в диапазоне от 10 до 20% по разным оценкам [1]. Предполагалось, что примесный атом может занимать либо позиции соответствующих атомов, либо вакансии, что должно по-разному проявляться в оптических, электрических и термических свойствах тонкой пленки. В качестве примесей замещения были исследованы Bi и N как элементы изоэлектронные и изоморфные (Bi) с сурьмой, и Sn и Ti в качестве компонентов, способных заместить позиции германия.

Были синтезированы и охарактеризованы (РФА, АСМ, СЭМ, химический анализ) аморфные тонкие пленки GST225, легированные вышеуказанными примесями, и экспериментально исследованы спектральные (эллипсометрия и оптическое пропускание в видимом диапазоне, комбинационное рассеяние света), электрофизические (температурные зависимости проводимости на постоянном токе, ВАХ, термо-ЭДС) и термоаналитические (ДСК, ТГ) характеристики синтезированных тонких пленок. Это позволило установить роль примесей в процессах ФП и рассчитать параметры, критичные для функционирования устройств ФП (оптический контраст, время хранения информации).

Работа поддержана РФФИ (14-03-00314).

Литература

1. M. Wuttig, D. Lusenbrink, D. Wamwangi, et.al. Nature Materials. 6 (2007) 122.

ВЛИЯНИЕ АССОЦИИИ НА ЭФФЕКТ РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ-ПАР НА ОСНОВЕ АММИАКА

А.Н. Петухов, В.М. Воротынцев, И.В. Воротынцев

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
г. Нижний Новгород, ул. Минина д. 24, fox-off@mail.ru

Высокоочищенный аммиак используется в различных отраслях промышленности от медицины до космоса, в качестве исходного реагента. В основном он является источником азота в получении изделий электронной промышленности для энергосберегающих источников света на базе высокоэффективных светоизлучающих диодов, жидкокристаллических панелей. Высокоочищенный аммиак обладает уникальными физико-химическими свойствами образовывать самоассоциаты так и ассоциаты с другими веществами в различных фазах.

Основными лимитирующими примесями в аммиаке являются вода, кислород- и углерод- содержащие примеси, их концентрация по уровню мировой электронной промышленности должна находиться на уровне менее $0.5 \cdot 10^{-4}$ % мас. Для улучшения функциональных параметров производимых электронных изделий, требуется уменьшение концентраций этих примесей в аммиаке.

Процесс очистки аммиака от кислород- и углерод- содержащих примесей на уровне менее $0.5 \cdot 10^{-4}$ % мас. связан с различными физико-химическими и экономическими сложностями. Проблема очистки аммиака на таком уровне концентрации примесей, можно предположить связано с уникальными его свойствами и возможным образованием другого типа примесей («связывающего») - ассоциатов аммиака с примесями. Для процесса влияния такого типа примесей на процесс очистки аммиака, был выбрана дистилляция с использованием статического метода. Анализ газовой и жидкой фазы исследуемых систем проводилась на газовом хроматографе (GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu, Япония) на капиллярной колонке Agilent GC HP-Plot Q.

В данной работе были в области малых концентрации впервые определены коэффициенты разделения жидкость-пар для систем аммиак-примесь (азот, кислород, оксид углерода, углеводороды C_1 - C_4) статическим методом дистилляции.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что с увеличением концентрации коэффициент активности примеси имеет две характерные закономерности: первая - убывает для примесей типа: н-бутан, изобутан, пропилен, этан, пропан и метан; вторая - возрастает для примесей кислород, азот и окись углерода. По-видимому, можно считать, что вторая зависимость также проявляется для всех постоянных газов, а вторая для всех углеводородов. Такое различие можно объяснить тем, что у углеводородов, по сравнению с постоянными газами, все валентные электроны участвуют в образовании связей и не имеют несвязанных одиноких пар, поэтому они, как правило, менее активны, чем «электронно-дефицитные» и «электронно-богатые» молекулы, к которым относятся постоянные газы. Поэтому отклонение от идеальности для примесей постоянных газов связано, по-видимому с возможным образованием ассоциатов.

Работа выполнена в рамках выполнения проектной части государственного задания Минобрнауки России, проект № 10.695.2014/К

Содержание

М.Ф. Чурбанов. Высокочистые вещества: новые точки роста	4
И.В. Мелихов. Молекулярно-кинетические основы оптимизации очистки веществ	6
Г.С. Бурханов. Примесный и размерный факторы при разработке функциональных и металлических материалов	7
В.П. Зломанов. Вещество и его превращения	8
Получение высокочистых веществ	
1. Физико-химические основы и методы глубокой очистки	
Г.Р. Аллахвердов, А.Л. Михлин. Термодинамика межфазного распределения примесей при кристаллизации неорганических веществ	9
В.С. Минаев, С.П. Тимошенко, В.В. Калугин. Количественная нанодиагностика структуры стеклообразных и нестеклообразных однокомпонентных некристаллических веществ	10
С.П. Карпова, О.Н. Калашник, Н.В. Жаворонков. Изучение скорости растворения конструкционных материалов в расплавах теллура и диоксиде теллура	11
Ю.П. Кириллов, Л.А. Кузнецов, В.А. Шапошников, М.Ф. Чурбанов. Влияние диффузии на глубину очистки веществ дистилляцией	12
К.К. Малышев, О.П. Лазукина, Е.Н. Волкова, М.Ф. Чурбанов. Новая методика оценки суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ	13
С.В. Мишинов, В.С. Ширяев, Г.Е. Снопатин, М.Ф. Чурбанов, Д.А. Казаков, В.А. Горохов, Л.А. Игумнов. Исследование адгезии стекол системы As-S к кварцевому стеклу	14
М.Ф. Чурбанов, Е.Н. Волкова, О.П. Лазукина, К.К. Малышев. 40 лет выставке-коллекции веществ особой чистоты	15
А.Д. Плехович, А.М. Кутьин, А.А. Сибиркин. Кинетика кристаллизации теллуридных стекол по данным дск	16
А.М. Кутьин, А.Д. Плехович. Термоаналитическое исследование кристаллизационно-устойчивых стекол для волоконной оптики	17
В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин. Размерный эффект и метастабильная фаза в системах NaCl-KCl	18
О.П. Лазукина, Е.Н. Волкова, К.К. Малышев. Новые поступления на выставку-коллекцию веществ особой чистоты в 2007-2014 годах	19
Л.В. Шабарова, Ю.П. Кириллов. Причины образования вихрей в вертикальном реакторе для осаждения слоев CdHgTe	20
А.Н. Колесников, А.Д. Буланов, В.В. Балабанов. Выбор параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия для разбавленных растворов фторхлоридов кремния в SiCl ₄	21
Е.К. Титаева, В.Б. Федосеев. Размерная зависимость концентрации насыщенного раствора	22
Д.И. Тетельбаум, В.С. Туловчиков, Е.В. Курильчик, Ю.А. Менделева. Эффект дальнего действия в системе кремний – фторопласт – водный раствор NaCl – кремний: роль кластеров Na ⁺ -(H ₂ O) _m и контактных явлений	23
Т.К. Менщикова, В.А. Федоров, С.А. Борисов, В.Н. Потолоков, Н.А. Потолоков. Физико-химические основы получения высокочистых веществ для микроэлектроники и оптики	24
Р.А. Корнев, П.Г. Сенников, Л.А. Мочалов. Исследование механизма химических реакций восстановления SiF ₄ и GeF ₄ в неравновесной водородной плазме	25
2. Моноизотопные вещества	
А.Д. Буланов, А.П. Котков. Высокочистые гидриды кремния и германия для получения моноизотопных разновидностей этих элементов	26

Н.В. Абросимов. Получение структурносовершенных кристаллов кремния и германия с высокой химической и изотопной чистотой	27
М.В. Суханов, Т.В. Котерева, А.М. Гибин, А.Д. Плехович. Очистка и некоторые физико-химические свойства изотопно-чистого ^{80}Se	28
В.А. Гавва, И.А. Андриященко, Е.А. Козырев, В.А. Липский, Н.В. Абросимов, А.М. Потапов. Получение монокристаллов стабильных изотопов германия	29
Е.А. Козырев, В.А. Гавва, А.М. Гибин, А.В. Инюшкин, А.Н. Талденков. Высокочистые монокристаллы ^{29}Si , ^{30}Si : получение и исследование теплопроводности	30
Л.А. Мочалов, А.С. Лобанов, М.В. Суханов. Получение изотопно-обогащенной серы (^{32}S и ^{34}S) из ее гексафторида ($^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$) в водородной плазме высокочастотного емкостного разряда	31
Корнев Р.А., Сенников П.Г., Гавва В.А., Абросимов Н.В., Козырев Е.А., Андриященко И.А. Получение высокочистого изотопно-обогащенного германия из его тетрафторида плазмохимическим методом	32
Буланов А.Д., Адамчик С.А., Трошин О.Ю., Лашков А.Ю., Созин А.Ю. Глубокая очистка изотопнообогащенных моногерманов	33
И.А. Вельмузова, М.А. Кошелев, А.П. Вельмузов, О.В. Громова. Исследование колебательно-вращательного спектра германа, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88 %), в спектральном диапазоне $700\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ и расчет его стандартных термодинамических функций	34
И.М. Иванов, Т.Н. Денисова, Е.П. Макаров, А.Р. Цыганкова, С.Г. Насонов, В.Н. Жданков, Д.В. Пода, А.С. Барабаш, В.Н. Шлегель. Особо чистый MoO_3 и $^{100}\text{MoO}_3$ для монокристаллов	35
Корнев Р.А., Сенников П.Г., Мочалов Л.А., Коньчев Д.А.. Получение наноразмерного молибдена плазмохимическим методом	36
А.М. Гибин, И.А.Андриященко, В.А. Гавва. Низкотемпературная теплоемкость изотопнообогащенного германия-76	37
3. Летучие вещества	
Ю.Ф. Радьков, Н.В. Свинков, Е.С. Ильин, О.А. Викторов, А.П. Котков . Современные аспекты изготовления высокочистого триметилгаллия	38
А.Ю. Лашков. Получение моносилана высокой чистоты по реакции SiF_4 и CaH_2 в режиме фильтрационного горения	39
В.М. Воротынцев, П.Н. Дроздов, И.В. Воротынцев. Глубокая очистка газов от примеси паров в двух- и трехмодульных мембранных установках последовательного типа	40
А.И. Скосырев, А.П.Котков, Н.Д.Гришнова, О.С.Аношин, Д.Ф.Архипцев. Получение высокочистого аммиака	41
Д.М. Полежаев, А.Ю. Суханов, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, С.В. Ермолаев, Г.В. Пушкарев . Разделение смеси диоксид углерода – арсин методом низкотемпературной ректификации при повышенном давлении	42
В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин. Получение и исследование свойств высокочистых высших фторидов рения	43
А.В. Кадомцева, А.В. Воротынцев, В.М. Воротынцев. Гидрирование тетрахлорида германия в присутствии катализатора на основе многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами меди	44
Д.Ф. Архипцев, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, А.И. Скосырев, О.С. Аношин, Н.В. Гладков. Синтез моносилана по реакции взаимодействия силицида магния с хлористым аммонием в среде жидкого аммиака	45
В.В. Гринько, Н.В. Лапин. Катализатор для получения водорода низкотемпературной воднопаровой конверсией этанола в микроканальном реакторе	46
А.С. Иванов. Применение современных винилпиридиновых анионитов в качестве катализатора реакции диспропорционирования трихлорсилана и дихлорсилана	47

В.И. Выбыванец, А.В. Косухин, А.В. Черенков, Г.С. Шилкин. Получение высокочистого гексафторида вольфрама	48
4. Твёрдые простые вещества и соединения	
А.И. Сапрыкин, В.Н. Яковлев, Г.А. Поздняков. Получение высокочистых нанодисперсных порошков кремния и его соединений методом адиабатического сжатия газовых смесей	49
А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Ж.Н. Галиева, А.А. Семенов, Б.Р. Кулагин, А.В. Галанцев. Получение высокочистого оксида празеодима	50
А.А. Гасанов, Е.А. Лобачев, С.В. Кузнецов, П.П. Федоров. Получение и глубокая очистка моноиодида индия	51
А.А. Гасанов, Е.Л. Чувилина. Общее и особенное в получении безводных галогенидов редкоземельных элементов	52
И.И. Новоселов, В.В. Емельянов, В.А. Федотов, Д.Ю. Троицкий. Получение высокочистого йодида стронция для производства кристаллического материала	53
М.В. Рыжова, А.Н. Редькин, Е.Е. Якимов. Газофазный синтез нитрида алюминия с использованием высокочистых алюминия и хлористого аммония	54
А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Ж.Н. Галиева, А.А. Семенов, Б.Р. Кулагин, А. В. Галанцев. Получение высокочистого оксида неодима при переработке фосфогипса	55
Калашник О.Н., Грибов Б.Г.. Получение порошков монооксида кремния и карбида кремния высокой чистоты	56
Л.А.Халилова, Н.Н.Джафарова, Н.В.Чернышева, А.С. Гахраманова, С.И. Бананярлы. Влияние оксида эрбия (Er_2O_3) на физические свойства сплавов системы $3\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$	57
Н.В.Чернышева, Н.Н. Джафарова, Л.А.Халилова, И.Ф. Мехтиева, С.И. Бананярлы. Исследование диэлектрических и тепловых свойств в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, легированных Gd_2O_3	58
С.А.Василенко, А.А.Гасанов, Е.Л.Чувилина. Получение высокочистого оксида молибдена	59
А.А. Гасанов, О.В. Юрасова, Т.В. Добрынина, Т.А. Харламова, А.Ф. Алафердов. Получение диоксида церия чистотой 99,9 % электролизно-экстракционным методом	60
Р.А.Егафаров Е.Л.Чувилина, Е.А.Лобачев. Получение высокочистого хлорида иттрия	61
А.В. Хомяков, Е.Н. Можевитина, А.П. Садовский, В.А. Сухарев, И.Х. Аветисов. Получение и свойства высокочистого оксида молибдена (VI)	62

Анализ высокочистых веществ и материалов

5. Анализ летучих веществ	
В.А. Крылов. Развитие методов концентрирования примесей в высокочистых летучих веществах	63
А.Ю. Созин, В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Д. Буланов, А.Ю. Лашков. Определение примесного состава высокочистого изотопно-обогащенных гидридов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ и $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$, $^{76}\text{GeH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии	64
О.С.Аношин, А.П.Котков, П.Г.Сенников, Н.Д.Гришнова, А.И.Скосырев. Применение метода ик-спектроскопии для определения содержания углекислого газа в моносилане	65
В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин, Т.Г. Сорочкина, Л.Б. Нуштаева. Хромато-масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащенных $^{32}\text{SF}_6$ и $^{34}\text{SF}_6$ высокой чистоты	66

В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, Т.Г. Сорочкина, О.Ю. Трошин. Газохроматографическое определение примесей в SiCl_4 , полученном по реакции взаимодействия SiF_4 с AlCl_3	67
В.А. Крылов, Т.Г. Сорочкина. Низкотемпературное дистилляционное концентрирование примесей углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ в тетрафториде германия	68
Т.В. Котерева, А.Н. Моисеев, А.В. Губинов. ИК-спектроскопическое определение примеси дихлорэтана в GeCl_4	69
Петухов А.Н., Воротынцев И.В., Гринвальд И.И., Калагаев И.Ю., Спирин И.А., Грушевская А.И., Воротынцев А.В. ИК-спектроскопическое обнаружение водородных связей в хлоридах углерода, кремния и германия	70
6. Анализ твёрдых веществ	
А.М. Потапов, А.Е. Курганова. Изотопный анализ высоко обогащенных стабильных изотопов	71
Л.А. Кеткова. Определение природы гетерофазных включений в материалах волоконной оптики методом лазерной 3D ультрамикроскопии	72
Е.С. Кошель, В.Б. Барановская, Т.Ю. Губанова. Прямой дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов: проблемы и перспективы	73
А.Г. Дормидонтов, В.А. Кучумов, С.С. Шумкин, С.В. Соколов, М.С. Александров, О.И. Волобуев, В.О. Ухорская. Эмиссионный спектрометр «СКАЙ-МСА-МП» для анализа чистого неодима и самария	74
Е.Н. Можевитина, Н.В. Сычева, А.В. Хомяков, В.М. Хныков, И.Х. Аветисов. Разработка методики определения примесей в карбиде кремния	75
Л.Д. Исхакова, Р.П. Ермаков, Ф.О. Милович. Исследование и диагностика материалов волоконной оптики, фотоники и наноматериалов методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции	76
А.Р. Цыганкова, А.В. Шаверина, Н.С. Медведев, Н.В. Иванникова, А.И. Сапрыкин. Аналитическое обеспечение технологии получения оксидных монокристаллов Li_2MoO_4 , ZnMoO_4	77
А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин. Разработка ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов	78
В.Г. Пименов, И.И. Евдокимов. Определение примесей переходных и редкоземельных металлов в оксидах иттрия и церия методом АЭС-ИСП	79
О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова, А.И. Сапрыкин. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	80
В.Г. Пименов, Т.И. Сторожева, В.Ф. Хопин. Определение висмута в сердцевине кварцевых заготовок и волоконных световодах методами АЭС-ИСП и ААС-ЭТА	81
Т.В. Котерева, В.А. Гавва. Определение примесей в поликристаллическом кремнии методом ИК-спектроскопии	82
Д.А. Грачев, А.В. Ершов. Фазовый фурье анализ кристаллических нановключений Si и Ge в диэлектрике по изображениям электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения	83
В.Г. Пименов, Д.А. Фадеева, И.И. Евдокимов, Р.В. Лебедева. АЭС-ИСП анализ высокочистых мышьяка, серы и селена – прекурсоров оптических и полупроводниковых материалов	84
В.А. Лыков, М.А. Фаддеев. Оптико-эмиссионное определение примесей в кристаллах, выращенных из гелей, водных и высокотемпературных растворов	85
В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.Ю. Созин, М.Ф. Чурбанов. Определение примесей органических веществ в особо чистой сере	86
Еськина В.В., Дальнова О.А., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Атомно-абсорбционное определение примесей в высокочистом пентоксиде ниобия	87
В.Г. Пименов, Д.А. Фадеева, И.И. Евдокимов. Определение методом АЭС-ИСП макросостава стекол системы мышьяк – селен	88

Материалы на основе высокочистых веществ

7. Металлические материалы

- И.Х. Аветисов, Е.Н. Можевитина, А.С. Чепурнов, А.В. Чуб, В.Г. Глебовский.** 89
Перспективы получения ультра-низкофонового титана для изготовления элементов конструкций низкофоновых детекторов
- Г.С. Бурханов, Н.Б. Кольчугина, Г. Друлис.** 90
Роль чистоты редкоземельных металлов в формировании температурной зависимости низкотемпературной теплоемкости
- И.В. Беляев, В.Е. Баженов, А.В. Моисеев, А.В. Киреев.** 91
Неметаллические включения в магнитотвердых сплавах типа ЮНДКТ5АА
- Е.Н. Любезнова, В.Г. Небогин, А.М. Чумак.** 92
Очистка расплавов металлов методом фракционной противоточной кристаллизации в поле центробежных сил
- А.М. Чумак, В.Г. Небогин, Е.Н. Любезнова.** 93
Рафинирование расплавов металлов ЯЭУ в полях центробежных сил
- В.Б. Чжан, И.С. Терёшина, Г.С. Бурханов, Г.А. Политова.** 94
Искажения кристаллической структуры и магнитострикция многокомпонентных соединений RCo_2
- И.С. Терёшина.** 95
Особенности магнитокалорических свойств многокомпонентных соединений со структурой фаз Лавеса
- О.Н.Калашник, Д.В. Капкин, А.Н. Латышенок, Н.В. Жаворонков, А.В. Сомов.** 96
Получение теллура и кадмия высокой чистоты дистилляционными методами
- В.И. Выбыванец, Ю.В. Родягина, В.А. Степанов, Р.А. Федосеев, А.Н. Шотаев.** 97
Получение высокочистых длинномерных ($L \geq 500$ мм) монокристаллических слитков молибдена и сплавов на его основе методом бестигельной зонной плавки
- Г.С. Бурханов, Ю.В. Корнеева, Т.П. Каминская, Г.А. Политова, И.С. Терешина** 98
Исследование структурных и функциональных свойств высокочистого Gd, полученного методом дистилляционной очистки и твердого раствора Gd-H

8. Полупроводниковые и нестехиометрические материалы

- А.Н. Моисеев, А.В. Чилисов, Б.С. Степанов, В.С. Евстигнеев, М.Н. Дроздов.** 99
Выращивание гетероэпитаксиальных структур CdHgTe/GaAs p- и n- типа проводимости из паров МОС и ртути
- А.Н. Редькин, М.В. Рыжова, Е.Е. Якимов, З.И. Маковей, В.И. Таций.** 100
Использование высокочистых металлов в процессах газофазного химического осаждения оксидных и нитридных полупроводниковых пленок и наноструктур
- А.А. Ежевский, А.В. Сухоруков, Д.В. Гусейнов, А.В. Кудрин, С.А. Попков, А.А. Конаков, А.П. Деточенко, А.В. Королева, Н.В. Абросимов, Н. Riemann.** 101
Спиновый транспорт и спиновый резонанс в кремнии, легированном мелкими донорами
- Е.А. Лысяк.** 102
SiТес - передовой опыт в технологии производства кремния
- З.Т.Гасанова, Л.Ф.Машадиева, У.А.Кулиева, М.Б.Бабанлы.** 103
Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_3\text{AsS}_4-\text{S}$
- Т.М.Гасанлы, С.З.Имамалиева, И.Ф.Мехдиева, Ф.М.Садыгов.** 104
Теллуриды таллия с РЗЭ и термоэлектрические материалы на их основе
- Т.М. Алекперова, Ф.Н. Гусейнов, И.М. Юсифова, С.З. Имамалиева.** 105
Получение и термоэлектрические свойства твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 в системе $\text{Tl}-\text{Ge}-\text{Bi}-\text{Te}$
- В.А. Герасимов, В.М. Воротынцев.** 106
Влияние твердофазной рекристаллизации на примесно-дефектный состав слоя кремния структур кремний на сапфире
- Котков А.П., Ревин М.В., Артёмов А.Н., Медведев Г.В., Свинков Н.В., Радьков Ю.Ф.** 107
Влияние электрически активных примесей, поступающих из триметилгаллия, на электрофизические характеристики эпитаксиальных слоёв арсенида галлия

В.С. Евстигнеев, А.Н. Моисеев, А.В. Чилясов, Б.С. Степанов, М.Н. Дроздов. Осаждение легированных мышьяком эпитаксиальных слоев теллурида кадмия из паров МОС	108
Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин, В.П. Лесников, Е.А. Питиримова, Р.Р. Якубов. Лазерное нанесение и легирование слоев германия и твердого раствора GeSn	109
С.А. Денисов, А.В. Нежданов, В.Н. Трушин, А.И. Машин, В.Ю. Чалков, Ю.Н. Бузынин, В.Г. Шенгуров. Низкотемпературный рост эпитаксиальных слоев германия на Si(100) методом газозафазного осаждения, усиленного разложением монокермана на горячей проволоке	110
К.Ю. Телегин, Р.Х. Акчурин, А.А. Андреев, М.А. Ладугин, А.В. Сухарев, А.А. Падалица, А.А. Мармалюк. Влияние органической составляющей в источниках элементов III группы на характеристики эпитаксиальных гетероструктур и полупроводниковых лазеров на их основе	111
А.П. Деточенко, С.А. Денисов, М.Н. Дроздов, В.А. Гавва, А.Д. Буланов, А.В. Нежданов, А.А. Ежевский, В.Г. Шенгуров N.V. Abrosimov, H. Riemann. Исследование моноизотопных эпитаксиальных слоев ^{30}Si и твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, осажденных из молекулярных пучков	112
М.В. Ведь, П.Б. Демина, М.В. Дорохин, А.В. Здравейцев, Р.Н. Крюков, А.В. Кудрин. Электронно-лучевое послойное осаждение CoPt на поверхность InGaAs/GaAs гетероструктуры	113
Д.М. Бабанлы, С.А. Аскерова, Д.Б. Тагиев. Области гомогенности и термодинамические свойства фаз в системе $\text{Ti-Tl}_2\text{Se-Tl}_2\text{Te}$	114
З.С. Алиев, К.Д. Расулова, Г.И. Ибадова, М.Б. Бабанлы. Фазовая диаграмма системы $\text{YbTe-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$	115
В.А. Аббасова, И.Дж. Алвердиев, Ю.А. Юсипов, М.Б. Бабанлы. Синтез и исследование высокочистых фаз переменного состава в системе $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$	116
Я.И. Джафаров, С.А. Исмаилова, А.А. Гарибов, М.Б. Бабанлы. Получение и изучение радиационных свойств монокристаллов $\text{Tl}_3\text{SbS}_{3-x}\text{Se}_x$	117
Ш.Г. Мансимова, Л.Ф. Машадиева, Т.М. Ильяслы, М.Б. Бабанлы. Фазовые диаграммы систем $\text{PbX-AgSbX}_2\text{-X}$ (X-S, Se) и некоторые свойства твердых растворов	118

Материалы для волоконной оптики

9. Оптические материалы

Материалы для волоконной оптики

А.Н. Гурьянов. Высокочистые материалы и технологии для получения волоконных световодов на основе кварцевого стекла	119
А.Н. Гурьянов, М.М. Бубнов, Д.С. Липатов, М.Е. Лихачев. Изготовление и свойства активных световодов на основе силикатных стекол, легированных Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 , F из газовой фазы	121
С.В. Алышев, Ф.В. Афанасьев, С.В. Фирстов, В.Ф. Хопин, А.Н. Гурьянов, Е.М. Дианов. Волоконные световоды для лазеров, работающих в диапазоне 1600-1800 нм	122
А.Ю. Кулеш, М.А. Ероньян, И.К. Мешковский, П.В. Безбородкин. Калибровка опорных кварцевых труб в MCVD процессе методом раздутия с термооптическим мониторингом	123
А.С. Пасишник, В.С. Шевандин. Нанесение металлического покрытия на кварцевые волоконные световоды с микроструктурированной оболочкой	124
П.Ф. Кашайкин, М.Ю. Салганский. Радиационная стойкость волоконных световодов из кварцевого стекла	125
В.В. Демидов, А.В. Комаров, Е.В. Тер-Нерсисянц, А.В. Хохлов, В.С. Шевандин. Методы снижения потерь излучения в кварцевых одномодовых микроструктурированных световодах с большой сердцевиной	126

В.В. Демидов, В.С. Шевандин. Дырчатые волокна с нарушенной симметрией структуры для применения в системах, использующих мощное лазерное излучение	127
А.Н. Абрамов, А.Н. Гурьянов, М.В. Яшков, Л.Д. Исхакова, В.В. Колташев. Формирование нанофазы β -Ga ₂ O ₃ в сердцевине галлийсиликатных волоконных световодов, легированных хромом	128
М.В. Яшков, А.Н. Абрамов, Н.Н. Вечканов, А.Н. Гурьянов, С.В. Алышев, Д.В. Филлиповский, Е.Г. Фирстова, М.А. Мелькумов. Концентрационная зависимость квантового выхода и времени жизни люминесценции ионов Nd в волоконных световодах, изготовленных методом MCVD	129
Ф.В. Афанасьев, В.Ф. Хопин. Синтез методом MCVD высокочистых стёкол системы SiO ₂ -GeO ₂ -P ₂ O ₅ , легированных висмутом	130
А.А. Аккузина, И.В. Тайдаков, Р.И. Аветисов, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, А.Д. Дворецкий, И.Х. Аветисов. Высокочистые металлоорганические комплексы для органических светоизлучающих устройств	131
А.А. Пыненков, К.Н. Нищев, С.В. Фирстов. Влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на спектры поглощения германатных стекол, активированных висмутом	132
Оптическая керамика	
Е.М. Гавришук. Успехи в области создания оптических сред Cr ²⁺ (Fe ²⁺):ZnSe(S) и лазеров на их основе	133
Е.Е. Ростоккина, Е.М. Гавришук, А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, В.В. Дроботенко. Получение особо чистых ультрадисперсных порошков алюмоиттриевого граната золь-гель методом	135
С.С. Балабанов. Оксидные оптические керамики для видимого и ближнего ИК диапазонов длин волн	136
С.А. Родин, О.Н. Еремейкин, А.В. Егоров, Е.Ю. Вилкова. Влияние атмосферы отжига на диффузию ионов Cr ²⁺ в CVD-ZnSe	137
С.С. Балабанов, Е.М. Гавришук, О.Н. Ключик, Д.А. Пермин. Получение оптической керамики на основе оксида иттрия вакуумным спеканием СВС-порошков	138
Е.В. Гольева, Д.В. Толстикова, М.Д. Михайлов, А.А. Дунаев. Оптически прозрачная керамика MgAl ₂ O ₄ : сравнительный анализ исходных нанокристаллических порошков, полученных разными методами	139
Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, С.А. Родин, Д.В. Савин, Н.А. Тимофеева, К.Н. Фирсов. Получение и лазерные характеристики поликристаллического ZnSe:Fe ²⁺	140
Г.А. Досовицкий, Д.Е. Кузнецова, Ю.Г. Трифонов, П.А. Волков, В.А. Гроховский, В.М. Ретивов, А.Е. Досовицкий. Влияние некоторых микропримесей на люминесценцию Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	141
С.С. Балабанов, А.В. Беляев, Е.М. Гавришук, В.В. Дроботенко, Д.А. Пермин. Получение оптически прозрачной керамики MgAl ₂ O ₄ .	142
Н.В. Личкова, А.Г. Охримчук, Л.Н. Бутвина. Получение и оптические свойства высокочистых и легированных кристаллов двойных солей M ¹ M ² Hal ₃ и M ¹ M ² ₂ Hal ₅ (M ¹ – Cs, Rb; M ² – Cd, Pb; Hal – Cl, Br)	143
М.Н. Бреховских, С.Х. Батыгов, Л.В. Моисеева, Л.Н. Дмитрук, С.В. Юртаева. Кристаллизация хлор- и бромсодержащих стекол на основе фторида гафния	144
В.Б. Иконников, Е.М. Гавришук, Д.В. Савин, С.А. Родин, Т.В. Котерева, Е.Ю. Вилкова. Диффузия хрома и железа в ZnS в процессе высокотемпературной газостатической обработки	145
Р.П. Явецкий, И.О. Ворона, Д.Ю. Косьянов, А.Г. Дорошенко, С.В. Пархоменко, А.В. Толмачев. Эволюция микроструктуры керамики Nd ³⁺ :Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (4 ат. %), полученной методом реакции в твердой фазе	146

О.Н.Клюсик, Е.М.Гавришук, Д.А.Пермин. Влияние вида прекурсоров на свойства нанопорошков оксида скандия Sc_2O_3 , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)	147
Р.Р. Сайфутяров, А.А. Аккузина, И.В. Тайдаков, Р.И. Аветисов, Е.Н. Можевитина, А.В. Хомяков, А.В. Бурзин, И.Х. Аветисов. Наноразмерные светоизлучающие структуры на основе органических и гибридных материалов	148
Чан Кхань, Е.Н. Можевитина, А.В.Хомяков, Н.В. Жаворонков, В.П. Чегнов, В.А. Антонов, И.Х. Аветисов. Нестехиометрия кристаллов ZnSe , выращенных из расплава при высоких давлениях	149
Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников, В.П. Калинушкин, С.А. Родин, Д.В. Савин, М.И. Студеникин, Н.А. Тимофеева, О.В. Уваров. Исследования объемных характеристик поликристаллов ZnSe , легированных ионами Fe^{2+} и Cr^{2+} , с помощью двухфотонной конфокальной микроскопии	150
Д.В. Савин, В.Б. Иконников, С.А. Родин, Н.А. Тимофеева. Получение лазерных сред на основе халькогенидов цинка, легированных ионами хрома и железа, с использованием CVD-метода	152
 Материалы и световоды для среднего ИК-диапазона	
Е.М. Дианов, В.Г. Плотниченко, М.Ф. Чурбанов Г.Е. Снопатин. 50 лет волоконной оптике на основе халькогенидных стекол: достижения и актуальные задачи	153
А.А. Сибиркин. Получение и свойства теллуридно-молибдатных стекол	156
В.С. Ширяев. Халькогенидные стекла и световоды для спектрального диапазона 3-15 мкм	157
А.С. Лобанов, Л.А. Мочалов. Получение стекол систем Ge-S-I и Ge-Sb-S-I плазмохимическим осаждением из газовой фазы	158
Е.А. Романова, Ю.С. Кузюткина, Е.П. Денисова, С. Гизар. Нелинейный оптический отклик халькогенидных стекол вблизи края полосы фундаментального поглощения	159
С.В.Корсакова, Е.А.Романова. Чувствительные элементы спектроскопических датчиков на основе халькогенидного стекла	160
В.В. Дорофеев, А.Н. Моисеев, С.Е. Моторин, А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, В.В. Колташев, А.Ф. Косолапов, В.Г. Плотниченко. Вольфрамат-теллуридные стёкла, легированные Er_2O_3	161
А.П. Вельмузов, М.В. Суханов, Е.А. Шегулова. Исследование свойств стекол системы Ge-S-I для инфракрасной волоконной оптики	162
А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, В.С. Корсаков, С.В. Фатьянов. Нано- и микроструктурированные ИК-световоды на основе кристаллов $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$	163
A. Galstyan, I. Skripachev, S.H. Messaddeq, M. El Amraoui, T. Galstian and Y. Messaddeq. Thulium doped chalcogenide glass fiber	165
Л.В. Моисеева, С.Х.Батыгов, Л.Н.Дмитрук, М.Н. Бреховских. Получение модифицированных фторидных стекол с широким ик диапазоном пропускания	166
М.В. Суханов, Л.Д. Исакова, Р.П. Ермаков. Исследование кристаллизации стекол системы Ge-S , легированных висмутом	167
С.Е. Моторин, В.В. Дорофеев, А.Н. Моисеев, А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, В.В. Колташев, В.Г. Плотниченко Цинк-теллуридные стёкла для волоконной оптики	168
В.В. Дорофеев, А.Н. Моисеев, С.Е. Моторин, А.В. Чилисов, В.В. Колташев, А.Г. Охримчук, В.Г. Плотниченко. Теллуридные стёкла, легированные оксидами Dy, Pr, Eu, Tb, Er	169
С.Г.Бодрова, О.А.Замятин, А.А.Сибиркин, И.Г.Федотова. Исследование фазообразования в системе $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	170

О.А.Замятин, М.Ф.Чурбанов, В.Г.Плотниченко, А.А.Сибиркин, И.Г.Федотова. Исследование оптических свойств теллуридно-молибдатных стекол, содержащих атомы <i>d</i> -элементов	171
А.С. Корсаков, Д.Д. Салимгареев, Д.С. Врублевский, Л.В. Жукова. Фазовые диаграммы твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия для инфракрасной оптики	172
О.Н. Горшков, С.В. Тихов, М.Н. Коряжкина, И.Н. Антонов, А.П. Касаткин. Формирование тонких плёнок GeO _x методом магнетронного распыления для применения их в качестве диэлектрика в мемристорных структурах	173
Д.А.Грачев, А.В.Ершов, А.В. Нежданов, Ю.А. Дудин, А.В. Пирогов, Д.А. Павлов. Оптоэлектронные и структурные свойства массивов нанокристаллов германия в диэлектрике, сформированных отжигом многослойных нанопериодических Ge/Al ₂ O ₃ систем	174
J. P. Bérubé, I. Skripachev, S. H. Messaddeq, M. Bernier, Y. Messaddeq, and R. Vallée. Photoinduced changes of refractive index of Ge-S _x glasses under exposition of femtosecond laser radiation	175
Пимкин Н.А., Лисицкий И.С., Голованов В.Ф., Полякова Г.В., Кузнецов М.С., Зараменских К.С. Исследование процесса пирометаллургического синтеза галогенидов таллия	176
Э.В. Караксина, В.С. Ширяев, А.П. Вельмузов, Т.В. Котерева. Получение и исследование высокочистых стекол систем Ga(In)-Ge-As-Se и Ga-Ge-Sb-Se, легированных ионами Pr (3+).	177
И.Г. Федотова, А.А. Сибиркин, О.А. Замятин. Получение стекол системы TeO ₂ – MoO ₃ – La ₂ O ₃ из соединений класса сложных оксидов и исследование их оптических свойств	178
С.А. Гаврин, А.А. Сибиркин, А.И. Сучков. Совместное осаждение гидроксидов теллура (IV), вольфрама (VI) и лантана (III) из водных растворов	179
10. Технология высокочистых веществ, материалов и функциональных изделий из них	
А.Г. Демахин, С.В. Акчурин, В.А. Федоров, В.И.Холстов. Получение отечественной товарной мышьяксодержащей продукции различного назначения	180
С.В. Горбунов, Н.Р. Рошан, Е.М. Чистов, А.А. Максименко. Способы изготовления ультратонких фольг из сплава PdRu и исследование их мембранных характеристик	181
Е.М. Чистов, Н.Р. Рошан, Б.А. Белявский, А.А. Максименко, Г.С. Бурханов. Анализ эффективности метода получения высокочистого водорода диффузией через мембраны из сплавов палладия с тонкими функциональными слоями	182
Г.А. Политова, И.С. Терешина, Г.С. Бурханов. Влияние замещения Gd на магнитокалорический эффект в соединениях типа (Tb, Dy)Co ₂	183
А.М. Бессарабов . Методы кибернетики в технологии особо чистых веществ	184
Л.В. Трынкина, В.Е. Трохин, А.Г. Вендило, А.М. Бессарабов. Разработка технических условий веществ особой чистоты на основе концепции CALS	185
В.В. Турыгин, М.Ю. Берёзкин, Л.А. Сохадзе, Н.П. Степнова, А.П. Томилов, В.А. Фёдоров. Твердые соли от уничтожения люизита – сырьевая база для производства высокочистых соединений мышьяка	186
И.В. Мосягина, П.Б. Басков, В.В. Сахаров. К вопросу наноразмерной организации структуры материалов радиационного приборостроения	187
В.Е. Трохин, А.А. Казаков, А.Г. Вендило, А.М. Бессарабов. Разработка гибкого модульного производства неорганических кислот особой чистоты	188
Г.В. Репин. Способ очистки кварцевого сырья, используемого для производства изделий из особо чистого кварцевого стекла	189

В.Д Федоров, А.В. Егоров, О.А. Аржаткина, В.В. Лазаренко. Новая технология получения сложнолегированных высокооднородных порошков на основе редких металлов	190
И.Ю. Комендо, П.А. Волков, А.В. Михеев. Глубокая очистка калия дигидрофосфата методом ионного обмена для процессов скоростного роста монокристаллов	191
Рыбкин К.В., Родченков В.И., Медведев А.А., Лаптева М.М., Волков А.М., Свинков Н.В., Радьков Ю.Ф., Гладков Н.В. Разделительная способность колонны для очистки трихлорсилана в пленочном и эмульгационном режимах	192
С.В. Лановецкий, Е.Ю. Грехова. Влияние параметров процесса кристаллизации на качественные характеристики кристаллов гексагидрата нитрата марганца	193
Свинков Н.В., Викторов О.А., Радьков Ю.Ф., Котков А.П. Исследование разделительной способности насадочной ректификационной колонны со средним питающим резервуаром для очистки триметилалюминия	194
И.И. Новоселов, И.В. Макаров, Д.С. Ткачев, В.А. Федотов, А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова. Получение высокочистого висмута из вторичных источников сырья	195
Воротынцев И.В., Сазанова Т.С., О.Н. Пименова. Определение морфологии газоразделительных гибридных мембран методом атомно-силовой микроскопии	196
В.В. Кучин, М.Г. Штуца, Е.С. Копарулина. Разработка кремнефторидно-экстракционной схемы переработки цирконового сырья в АО ЧМЗ	197
А.М. Бессарабов, Т.И. Степанова, Г.А. Заремба, А.В. Поляков. Разработка на основе концепции CALS технологических регламентов в предметной области «особо чистые вещества»	198
М.В.Ведь, М.В.Дорохин, Е.И.Малышева, А.В.Здоровейцев. Формирование ферромагнитных слоёв спиновых светоизлучающих диодов на основе GaAs методом импульсного лазерного осаждения	199
Т.В. Чистова, Е.М. Чистов, Н.Р. Рошан, Н.Л. Кореновский. Мембраны из сплавов PdInRu(Co) для извлечения высокочистого водорода из продуктов конверсии углеводородных топлив и способ их герметизации	200
И.В. Воротынцев, И.М. Давлетбаева, С.В. Батталов, А.А. Атласкин, Д.Н. Шаблыкин, Р.С. Давлетбаев. Новые гибридные мембраны на основе полиуретанов для очистки аммиака	201
И.В. Воротынцев, Н.А. Самойлова, Е.А. Голубинова, А.Н. Петухов. Сравнение сорбции сероводорода, аммиака и воды на ацетате целлюлозы методом обращенной газовой хроматографии	202
Калашник О.Н., Карпова С.П. Получение мышьяка высокой чистоты хлоридным и сублимационным методами	203
С.А. Козюхин, А.А.Шерченков. Изоморфное замещение в материалах фазовой памяти на основе халькогенидных соединений	204
А.Н. Петухов, В.М. Воротынцев, И.В. Воротынцев. Влияние ассоциации на эффект разделения в системе жидкость-пар на основе аммиака	205